

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

LUIS EVELIO GARCIA ACEVEDO

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UM REATOR DE REFORMA DE METANO PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Florianópolis, março 2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UM REATOR DE REFORMA DE METANO PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUIS EVELIO GARCIA ACEVEDO

Florianópolis, março 2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE UM REATOR DE REFORMA DE METANO PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

LUIS EVELIO GARCIA ACEVEDO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final pelo programa de pós-graduação
em engenharia mecânica.**

**AMIR ANTONIO MARTINS DE OLIVEIRA Jr., Ph.D
Orientador**

**JOSÉ ANTONIO BELLINI DA CUNHA NETO, Dr. Eng.
Coordenador do curso**

Banca Examinadora

Prof. Paulo César Philippi, Dr. Ing. – Presidente

Prof. Edson Bazzo, Dr.Eng.

Prof^ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D.Sc. (ENQ/UFSC)

¹*El señor es mi pastor; nada me falta*
...³ me da nuevas fuerzas
⁴*Aunque pase por el más oscuro de los valles,*
no temeré peligro alguno,
⁶*...y en tu casa, oh señor, por siempre viviré*
Salmo 23

*À memória do meu pai, quem partira esperando meu retorno;
Ao meu querido tio avô Jesus Acevedo, patriarca da família;
e em forma muito especial,
à minha amada mãe, quem sempre esteve ao meu lado*

AGRADECIMENTOS

Que seja este o palco onde possa registrar o tanto que tenho a agradecer nesta vida. Agradecer a todos estes amigos e familiares na Colômbia como também a estas grandes amizades no Brasil. À mãe dos meus amores “*Doña Carmen*”, à minha querida e sempre bem lembrada irmãzinha, Dorena, à família toda, tanto Garcia quanto Acevedo, tios, primos e parentes em geral, ninho de nunca esquecer, eterno lar para sempre retornar. Aos tantos amigos que no meu retorno sempre me receberam com seus braços abertos (Edgar, Alejandra, Julio, Fabian, Martha, Lucero, Alex, Javier, Emir), a Duby motor constante do meu trabalho, a Alidis, “*Doña Miriam*”, Leonardo, e a toda a família Figueroa pelo sincero e freqüente apoio.

Ao meu orientador pela forte luta que livrou encaminhando-me pelos caminhos da ciência e a paciência. Ao professor Bazzo, pela imensa ajuda e compreensão nos difíceis períodos do mestrado. Aos diferentes e em todo tempo bem qualificados professores, que no percurso da minha formação de mestrado colaboraram para a obtenção deste título; Aos membros da banca, por sua valiosa contribuição.

Às pessoas que compartilharam comigo estes anos no Brasil, colombianos (William, Leonel, Rodrigo, Felix, Guber, Liliana, Yesid, Cindy, Ivonne, Jairo, David, Leonardo, Omar) e estrangeiros (Antje, Zacarias, Karina, Luis, Vickie, Paula, Maria Jose, Anders). Aos colegas do laboratório (Elemento, Matelli, Simone, Clasen, Catapan, Kami, Pierobom, Fernando, Heusi, Lucena, Roberto, Eduardo, Heitor, Rafaela, Gilson, Tanaka, Kamila, Raquel, Alessandro, Tales, Lenkum, Takahashi, Berti, Ricardo). Aos gratos amigos que expressaram sua confiança e calor de lar (Clarice, Janilson, Eliete, Leandro, Paulo, Cláudio, Probsts, Vanessa, Renata).

Ao meu caro irmão de coração, Renzo, o grande companheiro desta caminhada, tanto nos momentos de tristeza e desolação, como em aqueles de triunfo e alegria. Agradeço se apoio e compreensão, e destaco seu bom humor.

Às instituições que fizeram possível o desenvolvimento do meu mestrado: À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que proporcionou as condições necessárias para a realização deste trabalho através do Departamento de Engenharia Mecânica e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (POSMEC) e a todos os seus professores e funcionários com quem tive a oportunidade de interagir; à CAPES, pela bolsa de mestrado; e ao Brasil, por esta grande oportunidade de crescimento tanto profissional como pessoal.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
SIMBOLOGIA	xiv
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
RESUMEN	xx
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 O CONSUMO ENERGÉTICO NOS SÉCULOS XIX E XX	1
1.2 CENÁRIOS ENERGÉTICOS NA ATUALIDADE	1
1.3 NOVAS OPÇÕES ENERGÉTICAS E MEIO AMBIENTE	4
1.4 A CÉLULA A COMBUSTÍVEL	6
1.5 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL PARA A CÉLULA A COMBUSTÍVEL	7
1.6 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	8
1.7 OBJETIVOS	9
1.8 O REFORMADOR DE HIDROGÊNIO PROPOSTO	9
CAPÍTULO II	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 REAÇÕES QUÍMICAS	11
2.2 EQUILÍBRIO QUÍMICO	12
2.2.1 Constante de equilíbrio	14
2.3 CINÉTICA QUÍMICA	16
2.3.1 Velocidade de reação	16
2.3.2 Ordem da reação química	17
2.3.3 Reações consecutivas.	18
2.3.4 Reações competitivas.	18
2.3.5 Reações reversíveis.	19
2.3.6 Efeitos da temperatura nas reações químicas	20
2.4 CATÁLISE	21
2.4.1 Noções gerais de catálise	21
2.4.2 Catálise heterogênea	23
2.4.3 Características dos catalisadores para a reforma a vapor de metano	24
2.4.4 Reatores monolíticos	25
2.4.5 Adsorção e reação em superfícies metálicas	28
2.4.6 Tipos gerais de reações em superfícies	31
2.4.7 Isoterma de adsorção de Langmuir	32
2.4.8 Cinética química de reações em superfícies	34
2.4.8.1. Modelo de Langmuir-Hinshelwood.	35
2.4.8.2. Modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougan-Watson (LH-HW)	39

2.4.8.3. Relação com a isoterma de Langmuir	39
2.4.9 Desativação catalítica	40
2.5 O GÁS NATURAL	41
2.6 REFORMA A VAPOR DO METANO	42
2.6.1 Reações envolvidas na reforma a vapor	42
2.6.2 Oxidação preferencial.....	46
2.6.3 Formação de coque.....	47
2.7 EFICIÊNCIAS TERMODINÂMICAS	48
2.8 REFORMADORES DE METANO	50
2.8.1 Experimentos com catalisadores para a reforma a vapor.	51
2.8.2 Modelos para a simulação numérica de reatores de reforma.....	52
2.8.3 Experimentos de integração de reformador com célula combustível.....	53
2.9 Sistemas em fase inicial de desenvolvimento experimental.....	56
2.9.1 Experimentos com reatores com membrana de separação de hidrogênio.....	56
2.9.2 Reator catalítico tubular com trocador de calor.....	57
2.9.3 Reator autotérmico por combustão com oscilação de vazão.....	59
CAPÍTULO III	60
3. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DE METANO.....	60
3.1 CONDIÇÕES DE REFORMA PARA ANÁLISE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO	60
3.2 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO	61
3.3 RESULTADOS E ANÁLISE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO	63
3.3.1 Constantes de equilíbrio das reações de reforma a vapor.....	63
3.3.2 Formação de carbono sólido.....	64
3.3.3 Efeito da pressão na composição dos produtos	65
3.3.4 Efeito da temperatura e da razão molar vapor de água:metano.....	68
3.3.5 Consumo de água nas reações de reforma a vapor.....	73
3.3.6 Condições ótimas de reforma e diagrama de produção de hidrogênio.....	75
3.3.7 Conclusões da análise termodinâmica.....	78
3.4 ANÁLISE TÉRMICA	78
3.4.1 Condições de reforma e metodologia para análise térmica.	80
3.4.2 Análise das vazões volumétricas	81
3.4.3 Análise das taxas de transferência de calor	82
3.4.4 Análise das eficiências térmicas.....	84
3.4.5 Conclusões da análise térmica.....	87
CAPÍTULO IV	88
4. TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM REATOR CATALÍTICO	88
4.1 MODELO FENOMENOLÓGICO PARA O REFORMADOR.	88
4.1.1 Modelo macroscópico.....	90
4.1.1.1. Definição da geometria para o modelo macroscópico.....	90
4.1.1.2. Equações de conservação	93
4.1.2 Modelo microscópico	95
4.1.2.1. Equações de conservação	96
4.1.3 Acoplamento entre os modelos macroscópico e microscópico.....	98
4.1.4 Propriedades efetivas.....	100
4.1.4.1. Condutividade térmica efetiva.....	100
4.1.4.2. Difusividade mássica efetiva.....	101

4.1.4.3. Dispersão hidrodinâmica	101
4.2 TAXA DE REAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL	102
4.2.1 Modelo de cinética de reforma a vapor.	103
4.2.1.1. Parâmetros cinéticos e de adsorção	107
4.2.1.2. Parâmetros de equilíbrio químico.....	108
4.2.1.3. Velocidades de formação e destruição das espécies químicas	109
4.2.2 Análise dos parâmetros da cinética da reforma a vapor	110
4.2.2.1. Análise das constantes de equilíbrio.....	113
4.2.2.2. Análise das constantes de cinética química.....	117
4.2.2.3. Análise das constantes de adsorção	119
4.2.2.4. Análise das taxas de reação	121
4.3 PARÂMETROS DE ACOMPANHAMENTO E DE EFICIÊNCIA DA REAÇÃO... ..	127
4.3.1 Parâmetros de acompanhamento da reação	127
4.3.2 Parâmetros de Eficiência	129
4.4 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO E DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES	133
4.5 CRITÉRIO DE JUSTIFICATIVA DO USO DE UM MODELO GLOBAL NA DIREÇÃO RADIAL PARA A TRANSFERÊNCIA DE CALOR	135
4.6 CONCLUSÕES	139
CAPÍTULO V	140
5. RESULTADOS E ANÁLISE.....	140
5.1 CARACTERÍSTICAS DA MISTURA DE GASES E DO MONOLITO.....	140
5.2 VALORES INICIAIS PARA SIMULAÇÃO	141
5.3 RESULTADOS PARA O MODELO ISOTÉRMICO	142
5.4 RESULTADOS PARA O MODELO NÃO-ISOTÉRMICO	149
CAPÍTULO VI	169
6. CONCLUSÕES	169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
ANEXO A	177
ANEXO B	179

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Variação da energia livre de Gibbs ao longo do prosseguimento de uma reação química e critério para o equilíbrio químico, em uma temperatura e pressão especificada (ÇENGEL e BOLES, 1997).	13
Figura 2 - Representação esquemática de um catalisador monolítico com canais de secção quadrada e paredes cobertas por uma camada ativa de <i>washcoat</i> (PSEL, 2006 e BIC, 2006).	27
Figura 3 - Diferentes geometrias de catalisadores monolíticos (JOHAN, 2006).	27
Figura 4 - Curva de energia potencial (E) para a adsorção de gás hidrogênio em níquel E_C : de adsorção química cedida ao meio. E_Q : do ponto de encontro das duas trajetórias. E_P : de adsorção física cedida ao meio. E_D : da molécula dissociada no meio. r : distancia do núcleo. (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).	29
Figura 5 - Isoterma de adsorção de Langmuir (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).	33
Figura 6 - Modificação da isoterma de Langmuir com o valor da constante de equilíbrio b (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).	34
Figura 7 - Distribuição da razão termodinâmica V_i para as reações (1), (3), (4) e (5) com o avanço da reação representado pela conversão de metano (HOU, 2000).	44
Figura 8 - Distribuição da razão termodinâmica V_i para as reações (2) e (6) com o avanço da reação representado pela conversão de metano (HOU, 2000).	45
Figura 9 - Diferentes configurações para o reformador mostrando as formas de aproveitamento de energia térmica.	48
Figura 10 - Reformador a vapor de 2.5 kW com processo de purificação PROX separado (MATHIAK, 2004).	54
Figura 11 - Sistema de reformador a vapor de 2.5 kW acoplado com uma FC (MATHIAK, 2004).	55
Figura 12 - Secção longitudinal do reator catalítico trocador de calor com espuma metálica (ISMAGILOV, 2000).	58
Figura 13 - Reator catalítico trocador de calor com espuma metálica depositada na superfície interna e externa do tubo metálico (ISMAGILOV, 2000).	58
Figura 14 - Constantes de equilíbrio para as reações de reforma a vapor (K_1), deslocamento água-gás (K_2) e metanação (K_3).	64
Figura 15 - Número de moles de C(s) nos produtos da reforma por mol de CH_4 de entrada, em função da temperatura de reforma para (a) diferentes pressões e (b) diferente razão molar vapor de água:metano.	65
Figura 16 - Número de moles de H_2 nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da temperatura de reforma para (a) razão molar molar vapor de água:metano $R = 1$, e (b) razão molar molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões.	66
Figura 17 - Número de moles de CO nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da temperatura de reforma para (a) razão molar vapor de água:metano $R = 1$, e (b) razão molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões.	67
Figura 18 - Número de moles de CH_4 nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da temperatura de reforma para (a) razão molar vapor de água:metano $R = 1$, e (b) razão molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões.	68
Figura 19 - Número de moles de H_2 nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da (a) temperatura de reforma e (b) razão molar vapor de água:metano, na pressão de 1,2 atm.	68
Figura 20 - Fração molar de H_2 em base seca.	69
Figura 21 - Número de moles de CO nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da (a) temperatura de reforma e (b) razão molar vapor de água:metano, na pressão de 1,2 atm.	70

Figura 22 - Fração molar de CO em base seca para uma pressão de 1,2 atm e diferentes temperaturas.	70
Figura 23 - Número de moles de CH ₄ nos gases reformados por mol de CH ₄ de entrada, em função da (a) temperatura de reforma e (b) razão molar vapor de água:metano, na pressão de 1,2 atm.	71
Figura 24 - Conversão de CH ₄ em função da razão molar vapor de água:metano para uma pressão de 1,2 atm a diferentes temperaturas.	72
Figura 25 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ e CO em base seca para uma pressão de 1,2 atm em função da temperatura na razão molar de 4:1 e 6:1.	72
Figura 26 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ em base seca para uma pressão de 1,2 atm em função da razão molar vapor de água:metano para a temperatura de 650°C em base seca.	73
Figura 27 - Número de moles de H ₂ O nos gases reformados por mol de CH ₄ de entrada, em função da (a) temperatura de reforma e (b) razão molar vapor de água:metano, na pressão de 1,2 atm.	74
Figura 28 - Número de moles de H ₂ O convertidos por mol de CH ₄ de entrada, em função da (a) temperatura e (b) razão molar vapor de água:metano, para 1,2 atm.	74
Figura 29 - Ampliação do número de moles de H ₂ O convertidos por mol de CH ₄ de entrada, em função da razão molar vapor de água:metano, para 1,2 atm.	75
Figura 30 - Distribuição da produção de moles de H ₂ por mol de CH ₄ de entrada, no plano de temperatura versus razão molar vapor de água:metano.	77
Figura 31 - Distribuição da produção de moles de H ₂ por mol de CH ₄ de entrada, no plano temperatura versus razão molar vapor de água:metano vista plana superior.	77
Figura 32 - Vazões volumétricas de metano, água e hidrogênio para a razão molar R de 4:1 e pressão 1,2 atm.	82
Figura 33 - Vazões volumétricas de metano, água e hidrogênio para a razão molar R de 6:1 e pressão 1,2 atm.	82
Figura 34 - Taxas de transferência de calor para a razão molar R de 4:1.	83
Figura 35 - Taxas de transferência de calor para a razão molar R de 6:1.	83
Figura 36 - Eficiência relacionada à taxa de transferência de calor externa para aquecimento (definição 1).	84
Figura 37 - Eficiência térmica considerando a taxa de transferência de calor para aquecimento como provinda de uma fonte externa (definição 2).	85
Figura 38 - Eficiência global (definição 3).	86
Figura 39 - Fotografia mostrando o aspecto típico de um monolito para conversor catalítico automotivo.	88
Figura 40 - Esquema do monolito utilizado no reator de reforma.	89
Figura 41 - Esquema do canal no monolito para o qual é desenvolvido o modelo macroscópico.	90
Figura 42 - Identificação das fases que compõem o modelo.	91
Figura 43 - Esquema mostrando o modelo unidimensional para o washcoat (fase σ).	96
Figura 44 - Constante de equilíbrio K ₁	114
Figura 45 - Constante de equilíbrio K ₂	114
Figura 46 - Constante de equilíbrio K ₃	115
Figura 47 - Desvio da constante de equilíbrio K ₁ com relação ao STANJAN.	116
Figura 48 - Desvio da constante de equilíbrio K ₂ com relação ao STANJAN.	116
Figura 49 - Constante cinética k ₁	117
Figura 50 - Constante cinética k ₂	118
Figura 51 - Constante cinética k ₃	118
Figura 52 - Constante de adsorção de CO, K _{CO}	119
Figura 53 - Constante de adsorção do H ₂ , K _{H2}	120

Figura 54 - Constante de adsorção do CH_4 , K_{CH_4}	120
Figura 55 - Constante de adsorção de H_2O , K_{H_2O}	121
Figura 56 - Análise da taxa de reação (1), r_1 SRM.....	122
Figura 57 - Análise da taxa de reação (2), r_2 WGSR.	123
Figura 58 - Análise da taxa de reação (3), r_3 Metanação.	124
Figura 59 - Taxa de destruição do CH_4 em valor absoluto. O ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe formação de metano.....	125
Figura 60 - Taxa de formação do H_2 , em valor absoluto. O ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe destruição do hidrogênio.	126
Figura 61 - Taxa de formação do CO , em valor absoluto. O ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe destruição do CO	126
Figura 62 - Malha e volume de controle interno no método de volumes finitos padrão.....	134
Figura 63 - Domínios e acoplamento dos dois modelos.....	134
Figura 64 - Algoritmo de solução do modelo matemático	135
Figura 65 - (a) Esquema mostrando a disposição periódica dos canais no monolito e (b) modelo de célula unitária para a condutividade efetiva radial	136
Figura 66 - Fração molar de CH_4 para a simulação isotérmica.	143
Figura 67 - Fração molar de H_2 para a simulação isotérmica.....	143
Figura 68 - Fração molar de CO para a simulação isotérmica.	144
Figura 69 - Fluxo mássico de H_2O na interface $\beta\sigma$ para a simulação isotérmica.....	145
Figura 70 - Fluxo mássico de CH_4 na interface $\beta\sigma$ para a simulação isotérmica.	146
Figura 71 - Conversão de CH_4 no <i>washcoat</i> para a simulação isotérmica.....	146
Figura 72 - Produção local de H_2 com respeito ao CH_4 para a simulação isotérmica.....	147
Figura 73 - Produção local de CO com respeito ao CH_4 para a simulação isotérmica	147
Figura 74 - Conversões totais (CH_4 e H_2O), produções totais (H_2 , CO e CO_2) e seletividade (H_2/CO) para a simulação isotérmica.	148
Figura 75 - Número de Biot mássico local para o CH_4 na interfase $\beta\sigma$ para a simulação isotérmica	149
Figura 76 - Temperatura do gás para a simulação não isotérmica.	149
Figura 77 - Temperatura do sólido para a simulação não isotérmica.....	150
Figura 78 - Fração molar de CH_4 para a simulação não isotérmica.	151
Figura 79 - Fração molar de H_2 para a simulação não isotérmica.....	151
Figura 80 - Fração molar de CO para a simulação não isotérmica.....	152
Figura 81 - Fluxo mássico de H_2O na interfase $\beta\sigma$ para a simulação não isotérmica.	153
Figura 82 - Fluxo mássico de CH_4 na interfase $\beta\sigma$ para a simulação não isotérmica.	153
Figura 83 - Ampliação do fluxo mássico de CH_4 na interfase $\beta\sigma$ para a simulação não isotérmica.	154
Figura 84 - Conversão de CH_4 no <i>washcoat</i> para a simulação não isotérmica.	154
Figura 85 - Conversão de H_2O no <i>washcoat</i> para a simulação não isotérmica.....	155
Figura 86 - Produção local de H_2 com respeito ao CH_4 para a simulação não isotérmica.	155
Figura 87 - Produção local de CO com respeito ao CH_4 para a simulação não isotérmica.....	156
Figura 88 - Tendência em temperatura_razão para a qual se obtém maior seletividade de H_2 em relação ao CO para a simulação não isotérmica.	156
Figura 89 - Seletividade local de H_2 com respeito ao CO para a simulação não isotérmica.....	157
Figura 90 - Número de Biot mássico local para a simulação não isotérmica.....	157
Figura 91 - Número de Biot térmico local para a simulação não isotérmica..	158
Figura 92 - Efetividade interna local do <i>washcoat</i> para a simulação não isotérmica.....	159
Figura 93 - Efetividade global local no canal para a simulação não isotérmica.	159

Figura 94 - Efetividade interna local do <i>washcoat</i> em função do módulo de Thiele para a simulação não isotérmica.	160
Figura 95 - Conversões totais (CH_4 e H_2O), produções totais (H_2 , CO e CO_2) e seletividade (H_2/CO) para a simulação não isotérmica.	161
Figura 96 - Quociente entre (X_{CH_4} Simulação não isotérmica) / (X_{CH_4} equilíbrio).....	162
Figura 97 - Quociente entre (X_{H_2} simulação não isotérmica) / (X_{H_2} equilíbrio).....	162
Figura 98 - Variação da conversão local de CH_4 com a mudança de porosidade para a simulação não isotérmica.....	163
Figura 99 - Variação da efetividade interna com a mudança de porosidade ao longo do reator para a simulação não isotérmica.....	164
Figura 100 - Variação da efetividade interna com a mudança do número de Thiele para diferentes porosidades ao longo do reator para a simulação não isotérmica.....	164
Figura 101 - Conversões totais (CH_4 e H_2O), produções totais (H_2 , CO e CO_2) e seletividade (H_2/CO) para a simulação não isotérmica com a mudança da porosidade para a simulação não isotérmica.	165
Figura 102 - Variação da conversão local de CH_4 com a mudança de mudança de concentração de catalisador para a simulação não isotérmica.....	166
Figura 103 - Variação da efetividade interna com a mudança de densidade de catalisador ao longo do reator para a simulação não isotérmica.....	166
Figura 104 - Variação da efetividade interna com a mudança do número de Thiele para diferentes concentrações de catalisador ao longo do reator para a simulação não isotérmica.....	167
Figura 105 - Conversões totais (CH_4 e H_2O), produções totais (H_2 , CO e CO_2) e seletividade (H_2/CO) para a simulação não isotérmica para diferentes valores de densidade de catalisador.	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reservas mundiais de gás natural provadas no final de 2004. Fonte: <i>BP Statistical Review of World Energy</i> (BP, a 2005). (1) Percentagem. (2) Trilhões de metros cúbicos. (3) Bilhões de metros cúbicos.	2
Tabela 2 - Reserva de gás natural provadas em 2004 na América do Sul. Fonte: <i>BP Statistical Review of World Energy</i> (BP, a 2005). (1) Percentagem. (2) Trilhões de metros cúbicos. (3) Bilhões de metros cúbicos.	3
Tabela 3 - Natureza química dos sólidos, relação entre propriedades eletrônicas e catalíticas. Fonte (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004)	22
Tabela 4 - Análise típica média do gás natural de cinco localidades.	41
Tabela 5 - Mecanismo reduzido com 6 espécies e 11 reações químicas para a reforma a vapor de metano. Fonte (HOU, 2000).	43
Tabela 6 - Definições de eficiência térmica das diferentes configurações para o reformador e valores calculados para reforma completa em uma razão molar vapor de água:metano de 2 com reagentes e produtos a 298 K e 1 atm. Fonte (LUTZ, 2003).	49
Tabela 7 - Valores de pressão P , temperatura T , e razão molar R vapor de água:metano utilizados.	61
Tabela 8 - Resumo das condições de operação que levam a uma operação favorável do ponto de vista de equilíbrio químico.	76
Tabela 9 - Etapas às quais são submetidos os reagentes ao longo do processo de reforma.	79
Tabela 10 - Parâmetros e condições da análise.	80
Tabela 11 - Condições dos experimentos de reforma a vapor de metano sobre níquel em alumina de Xu e Froment (a 1989)	104
Tabela 12 - Mecanismo detalhado na reforma a vapor do metano. Fonte (XU e FROMENT, a 1989).	105
Tabela 13 - Parâmetros estimados para o modelo final de Xu e Froment (XU, 1989).	108
Tabela 14 - Resumo das condições de teste utilizadas por cada autor	111
Tabela 15 - Resumo das constantes de reação obtidas das referências listadas.	112
Tabela 16 - Comportamento dos valores das constantes calculadas pelos grupos das referências analisados.	127
Tabela 17 - Termos na equação de conservação genérica.	133
Tabela 18 - Massa molecular e entalpias de formação padrão das espécies químicas. Fonte (REYNOLDS, 1995).	140
Tabela 19 - Caracterização geométrica do catalisador monolítico	140
Tabela 20 - Valores de temperatura de reforma e relação molar vapor de água:metano utilizadas para gerar os resultados.	142

SIMBOLOGIA

Símbolo	Descrição	Unidade
A_M	Área transversal do monolito.	m^2
A_C	Área da secção transversal do canal	m^2
A_σ	Área transversal total do <i>washcoat</i>	m^2
A_t	Área transversal total da parede sólida e inerte do monolito	m^2
A_β	Área transversal total da fase gasosa escoando nos canais do monolito	m^2
$A_{\gamma\omega}$	Área interfacial específica entre o sólido e a fase gasosa no <i>washcoat</i>	m^2
b	Largura da secção transversal dos canais	m
B_{it}	Biot térmico	
B_{im}	Biot mássico	
BT^a	Frequência de colisões na equação de Arrhenius.	
c_A	Concentração molar da espécie química A	$kmol/m^3$
c_{As}	Concentração molar superficial da espécie química A	$kmol/m^3$
c_g	Concentração molar total do gás	$kmol/m^3$
c_i	Concentração inicial da espécie química	$kmol/m^3$
$c_{p,g}$	Calor específico médio da fase gasosa	$J/kg.K$
D_m	Diâmetro do monolito	m
D_c	Dimensão característica da secção transversal do canal (diâmetro hidráulico)	m
D_w	Dimensão característica do poro do <i>washcoat</i>	m
D_e	Coefficiente efetivo de difusão de massa.	m^2/s
$D_{i,x,m}$	Dispersão hidrodinâmica de massa axial	m^2/s
$D_{i,x,t}$	Dispersão hidrodinâmica térmica axial.	m^2/s
$D_{i,m}$	Difusividade molecular da espécie i no canal	m^2/s
$D_{i,e,x}$	Difusividade mássica efetiva na direção x no monolito.	m^2/s
$D_{t,x}$	Difusividade térmica efetiva na direção x no monolito.	m^2/s
E_a	Energia de ativação.	
ΔG	Energia Livre de Gibbs.	J
$\Delta \bar{g}_f$	Energia Livre de Gibbs específica em base molar.	$J/kmol$
h	Altura da secção transversal dos canais.	m
h_e	Coefficiente de transferência de calor por convecção superficial	$W/m^2.K$

Símbolo	Descrição	Unidade
	externo.	
$h_{m,\beta\sigma}$	Coeficiente de transferência de massa na interface $\beta\sigma$	$W/m^2.K$
H_{RFO}	Entalpia de Formação	J/kg
h_{sg}	Coeficiente de transferência de calor por convecção superficial na interface $\beta\sigma$	$W/m^2.K$
HV_k	Poder calorífico inferior por mol da espécie k	J/mol
ΔH_R	Variação de entalpia da reação	J
k	Constante da taxa de reação específica.	--
k_n	Constante cinética de reação.	--
K_j	Constante de equilíbrio da reação j .	--
k_{cj}	Constante cinética da reação j	--
K_{ai}	Constante de adsorção da espécie i	--
L_c	Comprimento do reator catalítico.	m
L_w	Espessura da camada de <i>washcoat</i>	m
$\dot{m}_{\beta\sigma,i}$	Fluxo de massa da espécie i na interfase $\beta\sigma$	$kg/m^2.s$
$M_{g,\beta\sigma}$	Massa molecular da fase gasosa na interfase $\beta\sigma$	kg/kmol
M_i	Massa molecular da espécie química i nas equações de conservação.	kg/kmol
\mathbf{M}_i	Representação das espécies químicas na equação de taxa de reação.	--
$\dot{n}_{r,i,\sigma}$	Fluxo molar da espécie i na fase σ	$kmol/m^2.s$
N_c	Número de canais no monolito	--
P	Pressão total	Pa
$P_{\beta\sigma}$	Perímetro total dos canais	m
P_M	Perímetro externo do monolito	m
P_C	Perímetro da secção transversal dos canais	m
$P_{e,D}$	Número de Peclet mássico	--
$P_{e,Dt}$	Número de Peclet térmico	--
P_{PSC}	Número de canais por unidade de área	--
R	Razão molar vapor de água:metano.	kmol/kmol
R_m	Raio do monolito	m
R_u	Constante universal dos gases	J/kmol.K
$r_{j \text{ } j=1-3}$	Taxas de reação das reações globais	kmol/kg _{cat} .s

Símbolo	Descrição	Unidade
r_i $i=\text{espécies}$	Velocidade de formação-destruição da espécie química i .	kmol/kg _{cat} .s
rr	Taxa de reação generalizada	
S	Sítio ativo	
$S_{\beta\sigma}$	Área superficial específica entre as fases $\beta\sigma$	$\frac{m_{\beta\sigma}^2}{m_{\beta+\sigma+\gamma}^3}$
$S_{\gamma\omega}$	Área superficial específica do entre as fases $\gamma\omega$	$\frac{m_{\gamma\omega}^2}{m_{\gamma+\omega}^3}$
S _a	Área superficial do catalisador por unidade de massa do mesmo	m ² /kg
T _g	Temperatura de entrada dos gases.	K
T _s	Temperatura do sólido.	K
u _g	Velocidade de mistura ou fase gasosa no canal.	m/s
W_{Ax}	Fluxo molar da espécie A	kmol/m ² .s
\dot{W}_{el}	Potência elétrica gerada pela célula combustível.	W
$\dot{w}_{r,i,\beta}$	Taxa de reação química volumétrica para a fase β	kg/m ³ .s
$\dot{w}_{r,i,\sigma}$	Taxa de reação química homogênea no interior do <i>washcoat</i>	kg/m ³ .s
X _i	Fração molar da espécie química i	kg/kg
Y _i	Fração mássica da espécie química i	kg/kg

Alfabeto Grego

β	Fase gasosa escoando pelos canais do monolito	
σ	Fase representando o <i>washcoat</i>	--
ω	Fase sólida dentro do <i>washcoat</i>	--
γ	Fase gasosa dentro do <i>washcoat</i>	--
τ	Fase inerte do suporte catalítico	--
ε_{β}	Fração volumétrica da fase β (porosidade do monolito)	$\frac{m_{\beta}^3}{m_{\beta+\sigma+\tau}^3}$
ε_{σ}	Fração volumétrica da fase σ	$\frac{m_{\sigma}^3}{m_{\beta+\sigma+\tau}^3}$

Símbolo	Descrição	Unidade
ε_γ	Fração volumétrica da fase γ dentro da fase σ (porosidade do <i>washcoat</i>)	$\frac{m_\gamma^3}{m_{\gamma+\omega}^3}$
ε_τ	Fração volumétrica da fase τ	$\frac{m_\tau^3}{m_{\beta+\sigma+\tau}^3}$
ρ_c	Concentração de catalisador no <i>washcoat</i>	kg/m ³
ρ_g	Massa específica da fase gasosa	kg/m ³
η_{Cel}	Eficiência global da célula combustível	--
η	Efetividade interna do <i>washcoat</i>	--
Ω	Efetividade global do <i>washcoat</i> e canais	--
$\lambda_{e,\sigma}$	Condutividade térmica efetiva do <i>washcoat</i>	W/m.K
λ_g	Condutividade térmica da fase gasosa	W/m.K
λ_s	Condutividade térmica da fase sólida	W/m.K
ϕ_n	Modulo de Thiele	--
ν_i'	Coefficiente estequiométrico para as espécies reagentes.	--
ν_i''	Coefficiente estequiométrico para as espécies produtos.	--

Siglas

SRM	Steam Reforming of Methane
WGSR	Water Gas Shift Reaction
ABS[]	Valor absoluto
GHG	Greenhouse Gas
XSM	Razão vapor de água:metano

RESUMO

A utilização do hidrogênio como combustível requer desenvolvimento tecnológico nas áreas de produção, transporte e aplicação. Devido às dificuldades na implantação de infraestrutura para a sua distribuição, aliado à baixa densidade energética volumétrica obtida no armazenamento do hidrogênio gasoso, um considerável esforço de pesquisa tem sido direcionado para o desenvolvimento de tecnologia de processamento de combustíveis, convertendo-os em gás rico em hidrogênio, diretamente no ponto de utilização. Esta tecnologia é conhecida como reforma e é uma opção viável para permitir o desenvolvimento e teste em escala comercial da aplicação das células a combustíveis na geração distribuída de energia elétrica. O objetivo deste trabalho é analisar a produção do hidrogênio a partir da reforma de gás natural em um reator compacto. Para isso, desenvolve-se uma concepção de reator de reforma, e analisam-se as condições da reforma a vapor do gás metano. Na reforma a vapor do metano, uma mistura de vapor de água e metano escoam ao longo de um reator catalítico e deseja-se que as reações químicas favoreçam a decomposição do metano e do vapor de água em gás hidrogênio e dióxido de carbono. O monóxido de carbono é um produto indesejável, pois causa envenenamento irreversível de células a combustível tipo membrana de troca de próton (PEM). O reator catalítico apresenta em geral um leito de partículas porosas ou um monolito como suporte do catalisador, o qual é usualmente um metal ou um óxido metálico de elementos do grupo VIII da tabela periódica. Como a reação de reforma a vapor é endotérmica, uma fonte externa de calor distribuída é necessária para obter condições ótimas de distribuição de temperatura e fluxo de calor ao longo do reator. O trabalho inicia-se com uma análise termodinâmica de equilíbrio químico que visa determinar as concentrações em equilíbrio dos produtos da reforma como função das condições de temperatura e pressão no reator. A partir da verificação das condições de operação ótimas, um modelo numérico para a transferência de calor e massa com reação química em um leito catalítico suportado em uma matriz monolítica porosa é desenvolvido. O modelo de reator é acoplado a uma fonte de calor externa que fornece calor de forma distribuída por radiação e convecção superficial. O modelo fornece os valores limites de geometria e parâmetros de operação, como vazões e potências, e as condições necessárias para máxima produção do hidrogênio em relação ao metano e seletividade em relação ao monóxido de carbono.

Palavras Chaves: Hidrogênio, reforma a vapor, célula a combustível, gás natural.

ABSTRACT

The use of hydrogen as fuel requires technological developments in application, transport and production. Because of the difficulties in developing an infrastructure for distribution, and considering the low volumetric energy density achieved in storage of hydrogen gas, a considerable research effort has been directed to the development of technology for hydrogen rich fuel processing, converting them into hydrogen rich gas, directly in the place of use. This technology is known as fuel reform and is a viable option to allow for the development and test in commercial scale of the application of fuel cells in distributed electric power generation. The objective of this work is to analyze the production of hydrogen from the natural gas reform in a compact reactor. For this, a conception of the reform reactor is developed, and the conditions for the steam reforming of methane are analyzed. In the methane steam reform, a steam and methane mixture flows through a catalytic reactor and the chemical reactions favor the decomposition of methane and water vapor in hydrogen gas and carbon dioxide. The carbon monoxide is an undesirable product, because it causes irreversible poisoning of the proton exchange membrane in PEMFC. The catalytic reactor, in general, presents a porous bed or a monolith as support of the catalyst, which is usually a metal or a metal oxide of elements of group VIII of the periodic table. Since the reform reaction is endothermic, an external source of heat is necessary to obtain optimum conditions of temperature distribution along the reactor. This work begins with a thermodynamic analysis of chemical equilibrium that aims at obtaining the concentrations of the reaction products as a function of the temperature and pressure conditions in the reactor. From the results, a suitable operation point is selected, for maximum production of hydrogen and minimum production of carbon monoxide and solid carbon. Then, a numerical model for the heat and mass transfer with chemical reaction in a supported metal catalytic monolith is developed. The reactor model is connected to an external source of heat that supplies heat in the form of distributed radiation and surface convection. The solution provides the effect of geometric and operational parameters in the outflow mass flow rates of products and heat transfer rates, and conditions are selected that provide the maximum production of hydrogen in relation to methane and selectivity in relation to the carbon monoxide.

Keywords: Hydrogen, steam reforming, fuel cell, natural gas.

RESUMEN

La utilización de hidrógeno como combustible requiere de desarrollo tecnológico en las áreas de producción, transporte y aplicación. Debido a las dificultades en el desarrollo de una infraestructura para la distribución, además de la baja densidad energética volumétrica presentada en el almacenamiento del hidrógeno gaseoso, un considerable esfuerzo en investigación se ha direccionado para el desarrollo de tecnologías de procesamiento de combustibles, transformándolos en gases ricos en hidrógeno directamente en el punto de consumo. Esta tecnología es conocida como reforma y es una opción viable para facilitar el desarrollo y experimentación en escala comercial de la aplicación de las celdas a combustible en la generación distribuida de energía eléctrica. El objetivo de este trabajo es analizar la producción de hidrógeno a partir de la reforma a vapor de gas natural en un reactor compacto. Para alcanzarlo, se desarrolla una concepción de reactor de reforma y se analizan las condiciones de reforma a vapor del metano. En la reforma de metano, una mezcla de vapor de agua y metano fluye a lo largo de un reactor catalítico, donde se espera que las reacciones químicas favorezcan la descomposición del metano y del vapor de agua en hidrógeno y dióxido de carbono. El monóxido de carbono es un producto indeseable, ya que causa envenenamiento irreversible de las celdas a combustible del tipo membrana de intercambio de protones (PEM). El reactor catalítico presenta en forma general, un lecho de partículas porosas o un monolito como soporte del catalizador, el cual es usualmente un metal o un óxido metálico de elementos del grupo VIII de la tabla periódica. Dado que la reacción de reforma a vapor es endotérmica, una fuente externa de calor es necesaria para alcanzar condiciones óptimas de distribución de temperatura y presión en el reactor. A partir de la verificación de las condiciones de operación óptimas, un modelo numérico para la transferencia de calor y masa con reacción química en un lecho catalítico soportado en una matriz monolítica porosa es desarrollado. El modelo es acoplado a una fuente de calor externa que entrega energía en forma distribuida por radiación y convección superficial. El modelo suministra los valores límites de la geometría y los parámetros de operación, tales como flujos máscicos y potencias de consumo para una potencia eléctrica de 5kW, como también las condiciones necesarias para la máxima producción de hidrógeno con relación al metano y selectividad con relación al monóxido de carbono.

Palabras claves: Hidrógeno, reforma a vapor, celda a combustible, gas natural

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1 O CONSUMO ENERGÉTICO NOS SÉCULOS XIX E XX

Entre os anos de 1850 e 1948, o crescimento médio do PIB global foi de aproximadamente 1,7 % ao ano e a população mundial cresceu aproximadamente de 1 bilhão para 2,5 bilhões de habitantes. A energia primária, baseada no carvão, era barata e abundante, mas os sistemas de conversão de energia tinham baixa eficiência térmica e eram fortemente poluidores do ambiente. De 1949 a 1973, a população mundial cresceu rapidamente, chegando aos 4 bilhões de habitantes, o que, junto com outros fatores, levou o PIB a um crescimento médio excepcional de 5% ao ano. O fornecimento de energia primária se expandiu rapidamente e a dependência do petróleo cresceu de forma espetacular, graças ao seu custo baixo e pouco variável e ao seu eficiente aproveitamento como fonte de energia estacionária e de mobilidade.

A maior versatilidade do petróleo, comparada ao carvão, fomentou uma grande expansão de todos os serviços relacionados com a energia. A primeira crise do petróleo de 1973 supôs o final da era da energia barata e enviou uma mensagem aos fornecedores de energia para que se encontrassem novas fontes de petróleo ou outras formas competitivas de geração de energia que permitissem satisfazer a demanda. O petróleo tornou-se a principal fonte de energia mundial, substituindo o carvão, e, na atualidade, é aquela que, direta ou indiretamente, determina os custos de todos os serviços energéticos. No último quarto do século XX, a população aumentou de 4 para 6 bilhões de habitantes, houve um crescimento do PIB global aproximado de 3% ao ano e foram utilizadas novas tecnologias e equipamentos com maior eficiência como resposta aos custos energéticos mais altos (WEC STATEMENT, 2004).

1.2 CENÁRIOS ENERGÉTICOS NA ATUALIDADE

A demanda de energia se compõe divide nos serviços de fornecimentos de eletricidade, fornecimento de energia para a mobilidade e fornecimento de energia para usos estacionários. Cada um deles tem seguido diferentes tendências, tanto em termos de crescimento relativo como de sensibilidade dos preços da energia, e as principais mudanças ocorreram após 1974. O consumo de eletricidade tem uma tendência de crescimento uniforme sem apresentar impacto

significativo como resultado das crises do petróleo. O mesmo ocorre com o setor da mobilidade, sendo que a maior parte do custo dos combustíveis é devido a altos custos fixos e a impostos, o que faz com que se suavizem os efeitos da subida do preço do petróleo. O uso do petróleo em geração estacionária, por sua vez, possui características especiais, principalmente em geração de emergência e em locais remotos, e tende a ser menos comum em países desenvolvidos (WEC STATEMENT, 2004).

Atualmente, cerca de 85% da demanda de energia mundial é derivada dos combustíveis fósseis. No ano de 2001, aproximadamente 362×10^{18} J de combustíveis fósseis foram consumidos (150×10^{18} J de petróleo cru, 78×10^{18} J de gás natural, 134×10^{18} J de carvão). Se comparados com as fontes comprovadas para esse ano de 5987×10^{18} J de petróleo cru, 4922×10^{18} J de gás natural e 28852×10^{18} J de carvão, as reservas de combustível fóssil seriam consumidas por volta dos anos de 2041, 2063 e 2217 respectivamente, considerando as taxas de consumo daquele ano (HACKER, 2004). Um cenário mais detalhado e atualizado do ano de 2004 foi apresentado pela *British Petroleum* (BP) no *Statistical Review of World Energy* (BP, a 2005). Este cenário é mostrado na Tabela 1, onde valores de reservas provadas, produção e consumo do gás natural são detalhados em percentuais.

Tabela 1 - Reservas mundiais de gás natural provadas no final de 2004. Fonte: *BP Statistical Review of World Energy* (BP, a 2005). (1) Percentagem. (2) Trilhões de metros cúbicos. (3) Bilhões de metros cúbicos.

Localização	Reservas provadas (1)	Produção (1)	Consumo (1)
Total América do Norte	4,1	28,3	29,2
Total América do Sul e Central	4,0	4,8	4,4
Total Europa e Eurásia	35,7	39,1	41,2
Total do Meio Leste	40,6	10,4	9,0
Total da África	7,8	5,4	2,6
Total da Ásia do pacífico	7,9	12,0	13,7
	100,0	100,0	100,0
Total em volume de produção	179,53 (3)	2691,6 (2)	2689,3 (2)

A mesma fonte fornece também dados da participação distribuída para as Américas do Sul e Central, conforme mostrado na Tabela 2, quando comparados com os consumos mundiais.

Tabela 2 - Reserva de gás natural provadas em 2004 na América do Sul. Fonte: *BP Statistical Review of World Energy* (BP, a 2005). (1) Percentagem. (2) Trilhões de metros cúbicos. (3) Bilhões de metros cúbicos.

País	Reservas provadas (1)	Produção (1)	Consumo (1)
Argentina	0,3	1,7	1,4
Bolívia	0,5	0,3	*
Brasil	0,2	0,4	0,7
Chile	*	*	0,3
Colômbia	0,1	0,2	0,2
Equador	*	*	Menos do 0,05%
Peru	0,1	*	Menos do 0,05%
Venezuela	2,4	1,0	1,0
Outros países	0,4	1,1	0,7
Total de percentagem	4,0	4,8	4,4
Total em volume de produção	7,1 (3)	129,1 (2)	117,9 (2)

(*) Somado na última linha: demais países.

Segundo a BP (BP, a 2005), o ano de 2004 foi o segundo ano consecutivo de grande crescimento nos mercados globais de energia, quando o consumo de todos os combustíveis cresceu acima da taxa média dos últimos dez anos. O consumo de energia primária cresceu 4,3%, sendo que o consumo do gás natural aumentou 3,3% (comparado com a média de crescimento dos dez anos anteriores de 2,3% onde Rússia, China e Oriente Médio foram os principais responsáveis por este consumo). As gerações hidroelétrica e nuclear cresceram 5% e 4,4% respectivamente. O crescimento do consumo de petróleo em 2004 foi o maior em termos de volumes desde 1976, não obstante seu alto custo no período (EIA, 2005). A forte demanda, que coincidiu com a incerteza geopolítica sobre a disponibilidade do fornecimento do petróleo e com a interrupção de fornecimento causada pelos furacões no Golfo de México, resultou em incremento nos preços do petróleo, atingindo níveis históricos no mercado mundial, que estimularam o consumo de gás natural e de carvão. Também foi ampliado o debate sobre a possibilidade do esgotamento do petróleo e do gás natural, além da crescente preocupação com o meio ambiente. A BP (BP, b 2005) opina que não existe escassez de recursos de petróleo e gás

natural no médio prazo. De acordo com o informe de sustentabilidade do ano 2004, até hoje e no ritmo de consumo atual, o mundo tem suficientes reservas provadas de petróleo para 40 anos, e de gás natural para pelo menos 60 anos. O desafio é investir nestes recursos e explorá-los de forma econômica e responsável (BP, b 2005).

No Brasil, em 2004, embora as reservas provadas (0,33 Trilhões de metros cúbicos) e o nível de produção (11,1 Bilhões de metros cúbicos) do gás natural fossem baixos (quando observados os padrões mundiais), o consumo aumentou rapidamente, sendo que em 1994 foi de 4,5 Bilhões de metros cúbicos e em 2004 foi de 18,9 Bilhões de metros cúbicos, apresentando um incremento de 19,1% em relação ao ano de 2003. A produção de gás natural foi de 46,5 milhões m³/dia em 2004, montante 7,5% superior a de 2003. As importações da Bolívia somaram 22,2 milhões m³/dia, montante 60% superior a aquelas realizadas em 2003. As reservas provadas de gás natural, de 326,1 bilhões de m³, 33% superiores as de 2003, equivalem a 19 anos da atual produção, que é baixa, quando comparada à média mundial dos últimos 60 anos. O gás natural contribuiu com 8,9% da matriz energética brasileira de 2004 e trata-se de uma fonte de energia com vigorosa penetração na estrutura produtiva do país (BRASIL, 2004). Tal cenário coloca em evidência a importância do desenvolvimento de formas mais eficientes de aproveitamento do gás natural em um futuro próximo, e também na oportunidade de atingir mercados estrangeiros em regiões de alta produção e consumo do hidrocarboneto através destas novas tecnologias (BP, a 2005).

1.3 NOVAS OPÇÕES ENERGÉTICAS E MEIO AMBIENTE

Muitos analistas depositam uma grande confiança no gás natural para o futuro, enquanto que outros apontam para a economia do hidrogênio. O *World Energy Council* (WEC STATEMENT, 2004) opina que o mercado de gás natural está hoje repetindo a experiência do petróleo nos anos 70. No que se refere ao hidrogênio, existem grandes obstáculos para seu desenvolvimento em grande escala, tais como a capacidade da sua produção economicamente viável, o desenvolvimento de novas infra-estruturas de distribuição e, finalmente, a disponibilidade das células a combustível a preços competitivos. A gaseificação do carvão, do petróleo pesado ou da biomassa, pode facilitar uma transição para o hidrogênio puro. Combustíveis sintéticos gerados a partir destes podem utilizar a infra-estrutura existente, e os equipamentos disponíveis atualmente, embora com menor eficiência e alto custo, porém, através

de subsídios, podem permitir a transição para um uso maior do hidrogênio (WEC STATEMENT, 2004).

O setor energético enfrenta muitos desafios ambientais, desde o melhoramento da qualidade do ar até a proteção da biodiversidade em zonas de influência. O principal problema a ser resolvido é o fornecimento de energia de forma sustentável às gerações futuras. No que se refere à mudança climática, o mundo ainda não decidiu que ferramentas utilizar para proteger o planeta e em alguns círculos permanece o debate sobre a magnitude real do problema. No entanto, evidências sugerem que um dos maiores problemas a ser enfrentado no século XXI é a crescente temperatura do planeta, acentuada no último terço de século passado. Esta se acredita que está associada ao uso dos combustíveis à base de carbono, que incrementam os níveis atmosféricos dos gases do efeito estufa (GHG, *Greenhouse Gas*) (BP, b 2005). Cerca de 60 milhões de toneladas de CO₂ são liberados a cada dia na atmosfera. É muito provável que o dióxido de carbono que tem estado armazenado no petróleo, no gás natural, e no carvão por milhões de anos, agora liberado na atmosfera, possa ter impacto sobre o clima. O atual aumento de temperatura traçado desde a exploração humana das fontes fósseis não pode ser calculado com exatidão (IPCC, 2005), no entanto, afirma-se que a superfície mundial tem-se aquecido cerca de 0,6 °C durante o século XX e a comissão de estudos sobre a mudança climática, *Intergovernmental Panel on Climate Change* – IPCC, prevê que o aquecimento global possa atingir entre 1,4 °C e 5,8 °C no final do século XXI (BP, b 2005).

A energia que se consume deve ter progressivamente menos carbono com origem fóssil em cada unidade de energia consumida e, além disso, é preciso utilizá-la de forma mais eficaz. Assim o incremento da parcela de gás natural no parque energético, como fonte primária de hidrogênio, apresenta-se como uma opção temporária. A utilização de hidrogênio através da tecnologia da célula a combustível torna-se uma das opções mais possíveis de implementação, sendo um imenso potencial para satisfazer as necessidades de energia tanto estacionária como móvel (BP, c 2005). Ainda existem muitos desafios importantes a serem superados antes que o hidrogênio possa se tornar um produto para o mercado de massa. Entre estes se encontra a redução no custo e funcionalidade dos veículos e sistemas com célula a combustível, além dos meios de produção de hidrogênio de forma a gerar a menor quantidade possível de gases promotores de efeito estufa (BP, b 2005).

1.4 A CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A geração distribuída de energia permite uma maior flexibilidade entre produção e demanda (SIEMENS POWER GENERATION, 2005). Neste cenário, a célula a combustível torna-se numa das melhores opções para o desenvolvimento da tecnologia de produção de energia ambientalmente favorável. As células a combustível apresentam níveis elétricos de eficiência de até 60%, que podem ser atingidos e mantidos em níveis elevados na operação da carga, e não há nenhuma emissão prejudicial à exceção das emissões específicas baixas do dióxido de carbono (SIEMENS POWER GENERATION GROUP, 2005). Atualmente a produção das células a combustíveis é muito cara, pois a maioria das peças é produzida artesanalmente e alguns dos seus materiais têm custos muito altos. Esta tecnologia não está completamente desenvolvida e poucos produtos com esta aplicação estão disponíveis no mercado (JOHNSON MATTHEY, 2005).

A operação da célula a combustível (FC) realiza-se através de um processo eletroquímico que converte a energia química (de uma substância hidrogenada) em energia elétrica através de um processo limpo, silencioso e eficiente. A classificação das células a combustível é feita geralmente de acordo com a natureza do eletrólito empregado. As células a combustível são classificadas em 6 tipos básicos de acordo com as respectivas tecnologias (LARMINE, DICKS, 2002):

PEMFC: Proton Exchange Membrane FC ou Polymer Electrolyte Membrane FC

AFC: Alkaline Fuel Cell

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

As células a combustível são consideradas como uma opção promissora no setor do transporte, já que elas oferecem numerosas vantagens quando comparadas com o motor a combustão interna. A atual tecnologia da célula a combustível está chegando a um estágio de desenvolvimento onde uma ampla introdução nos sistemas de potência dos automóveis pode ser

visada para um futuro próximo. Embora as vantagens de introduzi-las no setor de transporte sejam conhecidas, ainda existe um número de questões a serem superadas antes de se considerar uma ampla aplicação das células a combustível (HACKER, 2004).

1.5 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL PARA A CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A escolha do combustível tem se tornado uma das perguntas mais importantes na aplicação das células a combustível, determinada por fatores tais como emissões, compatibilidade com o estado da arte de tecnologia e sistemas de distribuição e armazenamento (HACKER, 2004).

O combustível para as células a combustível varia de acordo com a sua aplicação. Para aplicações em transporte, o metanol, a gasolina ou o diesel são frequentemente utilizados. Em sistemas estacionários é comum utilizar gás natural ou propano. Em alguns nichos do mercado, o combustível pode ser etanol, butano ou combustíveis derivados da biomassa. Todos estes combustíveis primários são hidrocarbonetos ou oxigenados que necessitam ser reformados para obter o hidrogênio gasoso.

O hidrogênio entende-se como um “vetor” energético que “carrega” energia de diversas fontes, mas que em forma geral não está presente na natureza em forma molecular. Hidrogênio é o combustível de preferência para ser usado com a célula a combustível, mas a ausência de uma infra-estrutura de produção e distribuição fazem com que outros combustíveis sejam sugeridos como fonte primária para permitir a transição de uma economia baseada em combustível fóssil para uma economia baseada em hidrogênio obtido de fonte renovável. A utilização do combustível fóssil terá de ser reduzida no futuro devido à escassez das reservas e às emissões produzidas (HACKER, 2004).

O hidrogênio pode ser armazenado em forma líquida ou gasosa. É catorze vezes mais leve do que o ar, e está normalmente ligado a outras substâncias (hidrocarbonetos neste caso). É incolor, inodoro e não tóxico (BP, c 2005). Quando reagido quimicamente ou eletroquimicamente com ar, emite apenas vapor de água (BP, b 2005). A viabilidade comercial das células a combustível está fortemente ligada à redução de custos. A implantação de uma infra-estrutura necessária para uma economia do hidrogênio aumentaria momentaneamente os custos da utilização de células a combustível. O armazenamento de hidrogênio é ainda um problema, já que

ele tem baixa densidade de energia no estado gasoso. O armazenamento no estado líquido, não é muito prático, pelo menos nos sistemas veiculares (HOANG, 2004).

1.6 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A produção eletrolítica de hidrogênio com energia elétrica gerada de células solares tem sido considerada o método mais desejável de produção, mas este método não supre as necessidades atuais de hidrogênio (DIAS, 2004). Por outro lado, a energia produzida a partir de fontes renováveis não emite carbono e tem um papel muito importante na solução dos problemas de mudança climática. Porém, a produção a partir de energia renovável é mais cara do que a produção a partir de hidrocarbonetos (BP, b 2005).

Os processos baseados em combustíveis hidrogenados se apresentam como a opção mais prática na produção eficiente do hidrogênio, e a reforma a vapor de hidrocarbonetos tem sido amplamente utilizadas na indústria com este fim, em particular a reforma a vapor do metano (DIAS, 2004). Hoje, o método para a obtenção do hidrogênio com menor custo é aquele que utiliza gás natural como fonte primária, que ainda emite algum gás do efeito estufa, embora até 40% menos do que os motores a gasolina na atualidade (BP, b 2005). O processo de reforma a vapor consiste em uma reação química sobre um catalisador que, sob as condições adequadas de pressão, temperatura e razão molar vapor de água:metano, fornece hidrogênio gasoso e óxidos de carbono, junto com outros compostos em baixas proporções (ppm). A reação de metano com vapor de água sobre catalisador de níquel é comumente usada na indústria para a produção de gás de síntese e hidrogênio. A reação de reforma a vapor do metano é uma reação altamente endotérmica, geralmente acompanhada pela reação paralela de deslocamento água-gás a qual é ligeiramente exotérmica (BERMAN, 2004).

O processo de reforma do gás natural se dá industrialmente a altas temperaturas e pressões, o que gera a maioria dos problemas relacionados com a estabilidade térmica do catalisador. No entanto essas faixas de funcionamento, além de serem termodinamicamente convenientes para a reação de reforma, ajudam a evitar a formação de carbono sólido (coque). A necessidade de minimizar a presença de carbono sólido é uma das maiores limitações na aplicação industrial da reforma de vapor. Termodinamicamente, a forma mais óbvia de evitar a formação de carbono sólido é aumentando a razão molar vapor de água:metano, porém o

fornecimento de vapor de água a altas temperaturas é caro, o que termina por anular qualquer vantagem econômica tirada do fato de ter evitado a formação de carbono sólido (DIAS, 2004) .

1.7 OBJETIVOS

O objetivo geral da dissertação é analisar a produção de hidrogênio a partir de gás metano em um processo de reforma a vapor. Para isso, desenvolve-se uma concepção de reator de reforma baseado em um monólito recoberto internamente por uma camada porosa como suporte do catalisador, e analisam-se os efeitos das condições da reforma a vapor do gás metano nos produtos da reação e nos parâmetros de desempenho do processo.

Especificamente, pretende-se:

1. Realizar uma análise termodinâmica de equilíbrio químico da reforma a vapor de metano a fim de verificar a formação de produtos e os limites termodinâmicos do processo.
2. Desenvolver um modelo preditivo fenomenológico para análise do comportamento da reação de reforma em reatores catalíticos de leito fixo, em especial, os reatores monolíticos.
3. Analisar as informações disponíveis na literatura sobre a cinética química da reforma a vapor de metano.
4. Aplicar o modelo na análise e dimensionamento de um sistema em particular, a fim de determinar a possibilidade da sua utilização na geração de 5 kW de potência elétrica em uma célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEM).

1.8 O REFORMADOR DE HIDROGÊNIO PROPOSTO

Um reformador adequado para geração descentralizada deve satisfazer certos parâmetros básicos como: eficiência, tamanho, peso, modularidade, segurança para o usuário e rapidez para atingir o regime permanente. Além disso, deve ser dimensionado para realizar o processo completo de reforma, ou seja, reforma a vapor do combustível primário e purificação dos gases de saída. Um gás rico em hidrogênio e com mínima presença de CO (abaixo de 100 ppm) é requerido para utilização nas atuais células a combustível tipo PEM.

O desenvolvimento completo de um sistema de reforma deve incluir etapas de previsão teórica do comportamento dos fenômenos envolvidos, desenvolvimento de modelos preditivos, projeto e dimensionamento de sistemas, experimentos específicos para entendimento dos processos envolvidos e fabricação de unidades experimentais de laboratório e unidades piloto.

A presente dissertação insere-se na primeira e segunda etapa do processo de desenvolvimento de um reformador. Envolve um estudo teórico que inclui tanto a análise termodinâmica como a simulação numérica do processo de reforma a vapor do metano. Neste último, incluem-se considerações acerca dos modelos de cinética química reportados na literatura e o desenvolvimento de modelos baseados nas equações da conservação das espécies químicas e energia térmica para reatores catalíticos. O presente trabalho enfoca a análise em um reformador para suprir hidrogênio para uma célula a combustível PEM para a geração de 5 kW de potência elétrica, que seja ainda compacto e modular.

A estrutura do trabalho é dividida conforme segue. No capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica da literatura em reformadores de metano. No capítulo 3, apresenta-se a análise termodinâmica, que visa determinar as concentrações em equilíbrio dos produtos da reforma como função das condições de temperatura, pressão e razão molar vapor de água:metano na entrada do reator, as taxas de transferência de calor requeridas nas várias etapas do processo e as eficiências das reações de reforma. No capítulo 4, a partir da verificação das condições de operação termodinâmicas ótimas para o reator, um modelo numérico unidimensional para a transferência de calor e massa com reação química em um leito catalítico suportado em uma matriz monolítica porosa é desenvolvido. O modelo de reator é acoplado a uma fonte de calor externa que fornece calor de forma distribuída por radiação e convecção superficial. No capítulo 5, apresenta-se a análise dos resultados obtidos pelo modelo. No capítulo 6, apresentam-se as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

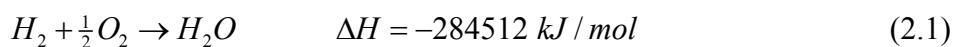
CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

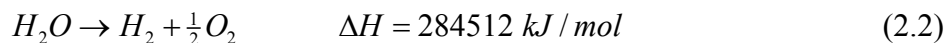
2.1 REAÇÕES QUÍMICAS

Toda reação química é determinada por modificações na estrutura do nível externo de valência de átomos de um ou mais elementos químicos. Essas modificações são invariavelmente acompanhadas por absorção ou liberação de energia. Desde que as configurações eletrônicas das moléculas de duas substâncias sejam favoráveis, uma das condições fundamentais para haver reação química é o contato dos átomos ou moléculas de uma com átomos ou moléculas de outra substância. O estado gasoso e o estado líquido favorecem a realização de reações químicas, pois devido ao movimento cinético, ocorrem colisões entre as moléculas constituintes das substâncias reagentes. Evidentemente, quanto maior a energia cinética, maior será a probabilidade e a intensidade das colisões e mais intensa será a interação da nuvem eletrônica de uma molécula com a nuvem eletrônica da outra. Quando as moléculas de uma ou duas substâncias têm energia cinética suficiente para vencer a força repulsiva entre as nuvens eletrônicas, estas podem interpenetrar-se parcialmente, formando um complexo intermediário. Durante o tempo de vida deste complexo, da ordem de fentossegundos (10^{-15} s), pode ocorrer um rearranjo eletrônico mútuo, formando-se moléculas diferentes, isto é, pode ocorrer uma reação química (SAFFIOTI, 1968). Não só a possibilidade de haver reação como também a velocidade de uma reação dependem da energia cinética das moléculas que, por sua vez, é função da temperatura a que o sistema estiver submetido. Desta forma, define-se a energia de ativação como a energia mínima que as moléculas dos reagentes precisam adquirir para, na colisão, reagir quimicamente entre si (SAFFIOTI, 1968).

Do ponto de vista termoquímico, as reações classificam-se em endotérmicas, aquelas que absorvem energia térmica, e exotérmicas, as que liberam energia térmica. A quantidade de energia, absorvida ou produzida numa reação química, chama-se de energia de reação ΔH , que corresponde à variação da entalpia entre reagentes e produtos. Quando na reação há desprendimento de energia, o produto formado é mais pobre em energia do que as espécies químicas reagentes. Portanto, nas reações exotérmicas o sistema sofre uma diminuição ΔH da entalpia. Um exemplo é a reação de formação da água, que é exotérmica e pode ser escrita na forma:



Para a decomposição da água, a mesma quantidade de energia tem que ser absorvida do meio externo, logo os produtos formados são mais ricos em energia. Portanto, o sistema sofre enriquecimento ΔH da entalpia e escreve-se:



Proposta por Lavoisier no século XVIII, a estequiometria relaciona as quantidades de elementos químicos que se combinam como reagentes para formar espécies químicas como produtos. As reações químicas são expressas através de equações. Estas indicam apenas a possibilidade de uma reação em termos de balanço de elementos químicos, pois precisam de outras variáveis para se realizar. A equação química deve ser formada por espécies químicas, radicais ou moléculas estáveis, que existam na forma em que são escritos e deve satisfazer à Lei da Conservação da Massa, para a qual se utiliza os coeficientes estequiométricos que “balanceiam” a equação. A equação é balanceada com seus coeficientes ajustados nas proporções mais simples. É vantajoso expressar as reações químicas por mol de algum reagente, usualmente o mais importante.

2.2 EQUILÍBRIO QUÍMICO

Diz-se que um sistema está em equilíbrio se não ocorrem mudanças no seu interior quando este se encontra isolado do ambiente externo, e, especificamente, o sistema está em equilíbrio químico se não ocorrem mudanças na sua composição química. O critério de equilíbrio baseia-se na aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica. Em geral, uma mistura reativa terá diferentes composições de equilíbrio a diferentes pressões e temperatura. Portanto, ao se desenvolver um critério geral para o equilíbrio químico, considera-se um sistema reativo em uma temperatura e pressão fixas. A condição de equilíbrio pode ser estabelecida em termos de qualquer um dos potenciais termodinâmicos, como a energia livre de Helmholtz A , que é conveniente para caracterizar um estado termodinâmico através da temperatura e volume, ou a energia livre de Gibbs G , que é conveniente para caracterizar um estado termodinâmico através da temperatura e pressão (KUO, 1986). Considerando um sistema compressível simples, reativo, de massa fixa, com temperatura T e pressão P especificadas, ao combinarem-se as relações da primeira e da segunda lei para este sistema tem-se que:

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q - PdV = dU \\ dS \geq \frac{\delta Q}{T} \end{array} \right\} dU + PdV - TdS \leq 0 \quad (2.3)$$

Sendo a entalpia $H = U + PV$, uma variação da energia livre de Gibbs ($G = H - TS$) em condições de temperatura e pressão constante fornece

$$\begin{aligned} (dG)_{T,P} &= dH - TdS - SdT \\ (dG)_{T,P} &= (dU + PdV + VdP) - TdS - SdT \\ (dG)_{T,P} &= dU + PdV - TdS \end{aligned} \quad (2.4)$$

Da primeira e segunda leis, obtém-se finalmente

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2.5)$$

Em consequência, uma reação química a uma temperatura e pressão especificadas seguirá na direção de uma energia livre de Gibbs decrescente. A reação será interrompida e o equilíbrio estabelecido quando a energia livre de Gibbs alcançar um valor mínimo. Assim, pode-se expressar o critério para o equilíbrio químico para o processo no qual não se tem outro trabalho diferente do trabalho de expansão de fronteira como:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.6)$$

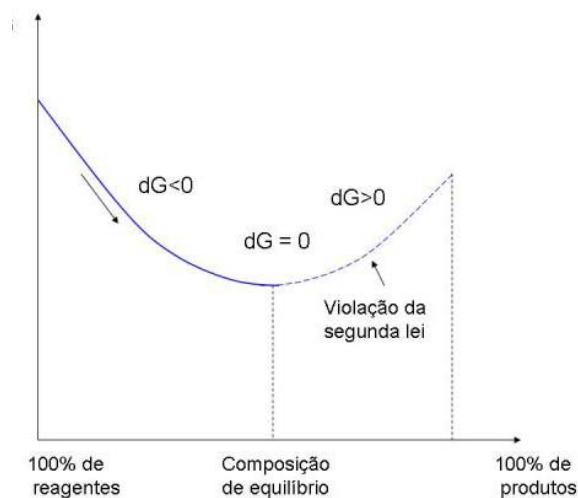


Figura 1 - Variação da energia livre de Gibbs ao longo do prosseguimento de uma reação química e critério para o equilíbrio químico, em uma temperatura e pressão especificada (ÇENGEL e BOLES, 1997).

Uma reação química a uma temperatura e uma pressão especificada não pode continuar espontaneamente na direção da energia livre de Gibbs crescente, pois violaria a segunda lei. Ressalta-se que quando há uma mudança na temperatura ou na pressão, o sistema reativo assumirá um novo estado de equilíbrio, o qual será o estado da energia livre de Gibbs mínima à nova temperatura e pressão (ÇENGEL e BOLES, 1997). Este deslocamento que permite retomar o equilíbrio foi enunciado pelo químico francês Henry Louis Lê Châtelier em 1888. O princípio de Lê Châtelier, expressa que em todo sistema em equilíbrio, qualquer alteração externa que promova uma modificação das condições de temperatura, pressão ou composição química causará um deslocamento do equilíbrio na direção de anular os efeitos causados pela alteração externa (NETTO, 2005). Por exemplo, o aumento da temperatura de um sistema que sofre uma reação exotérmica causa um deslocamento do equilíbrio na direção dos reagentes, a fim de diminuir a geração de calor e eliminar o efeito causador do aumento da temperatura. Da mesma forma, um aumento de pressão tende a deslocar o equilíbrio na direção da reação que forma o menor número de moles, a fim de diminuir o volume total dos gases e reduzir o efeito que causa o aumento da pressão.

2.2.1 Constante de equilíbrio

Um sistema em equilíbrio é aquele que não apresenta mudanças com o tempo de qualquer das propriedades macroscópicas, ou seja, não se observam processos ocorrendo de forma espontânea no seu interior. A energia livre de Gibbs pode ser escrita como:

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS \quad (2.7)$$

Considerando um processo isotérmico em um gás ideal onde a única forma de trabalho é trabalho de expansão de fronteira $p dV$, a variação da energia livre de Gibbs fornece:

$$dG = V dp = \frac{nR_u T}{p} dp = nR_u T d(\ln p) \quad (2.8)$$

Integrando de uma pressão de referência p° até p e assumindo $p^\circ = 1 \text{ atm}$ tem-se:

$$\begin{aligned} G - G^0 &= nR_u T [\ln p - \ln p^0] \\ G &= G^0 + nR_u T \ln p \end{aligned} \quad (2.9)$$

Agora, considerando um sistema em que a moles de A e b moles de B reagem formando c moles de C e d moles de D , a variação da energia livre de Gibbs para o sistema é:

$$\begin{aligned}
 aA + bB &= cC + dD \\
 \Delta G &= G_{\text{produtos}} - G_{\text{reagentes}} \\
 \Delta G &= (G_C + G_D) - (G_A + G_B) \\
 \Delta G &= [(G_C^o + G_D^o) - (G_A^o + G_B^o)] + R_u T \ln p_C^c p_D^d - R_u T \ln p_A^a p_B^b \\
 \Delta G &= \Delta G^o + R_u T \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Para o estado de equilíbrio, $\Delta G = 0$ e obtém-se

$$-\Delta G^o = R_u T \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \tag{2.11}$$

Definindo a constante de equilíbrio K_p (para gás ideal) como

$$K_p \equiv \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \tag{2.12}$$

a condição de equilíbrio químico torna-se

$$\Delta G^o = -R_u T \ln K_p \tag{2.13}$$

A importância prática da constante de equilíbrio K_p resulta do fato de que esta é independente da pressão total e, portanto, é função somente da temperatura. A constante de equilíbrio também pode ser expressa em uma forma mais geral considerando a reação química genérica:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' \mathbf{M}_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N \nu_i'' \mathbf{M}_i \tag{2.14}$$

onde ν_i' é o coeficiente estequiométrico para as espécies que estão como reagentes, ν_i'' é o coeficiente estequiométrico para as espécies que estão como produtos, \mathbf{M}_i é a representação arbitrária de todas as espécies químicas, e N é o número total de espécies químicas envolvidas (KUO, 1986). A partir desta representação, a constante de equilíbrio torna-se:

$$K_p = \prod_{i=1}^N (p_{i,e})^{(\nu_{i,s}'' - \nu_{i,s}')} \quad (2.15)$$

A partir da expressão da constante de equilíbrio em função das pressões parciais, observa-se que quanto maior o valor de K_p , mais completa será a reação na direção dos produtos. No caso limite de uma reação irreversível na direção dos produtos, K_p tenderá ao infinito. Uma regra aproximada, diz que uma reação com $K_p > 1000$ ocorrerá praticamente exaurindo os reagentes e uma reação com $K_p < 0,001$ praticamente não formará produtos (ÇENGEL e BOLES, 1997).

2.3 CINÉTICA QUÍMICA

2.3.1 Velocidade de reação

A cinética química relaciona-se com o estudo quantitativo das taxas de reações químicas e dos fatores dos quais estas dependem. A taxa de reação homogênea, ou volumétrica, r_A , na qual uma molécula A reage é definida como a taxa de produção de A em moles por unidade de volume e unidade de tempo, sendo que r_A será negativa se A for reagente e positiva se for produto (MASEL, 2002). As reações heterogêneas, ou superficiais, ocorrem sobre uma superfície, e neste caso a taxa de reação é definida como a taxa de produção de A em moles por unidade de área e unidade de tempo.

A taxa ou velocidade de reação é afetada por uma série de fatores, como a natureza química e concentração dos reagentes, a temperatura, o estado físico dos reagentes, a pressão e a presença de catalisadores ou inibidores, entre outros (SAFFIOTI, 1968). A Lei da Ação das Massas estabelece que a taxa de desaparecimento de uma espécie química é proporcional aos produtos das concentrações das espécies químicas reagentes, cada concentração sendo elevada à potência igual ao correspondente coeficiente estequiométrico. Pela Lei da Ação das Massas, a taxa de reação rr é então dada por:

$$rr = k \prod_{i=1}^N (c_{M_i})^{\nu_i'} \quad (2.16)$$

onde k é a constante de proporcionalidade chamada constante da taxa de reação específica.

Para uma reação química dada, k é independente da concentração c_{M_i} e depende só da temperatura. Em geral, a dependência de k com a temperatura é expressa em uma forma de Arrhenius como:

$$k = BT^\alpha \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (2.17)$$

onde BT^α representa a frequência de colisões e o termo exponencial é o fator de Boltzmann, especificando a fração de colisões que tem uma energia maior que a energia de ativação E_a . Os valores de B , α , e E_a são baseados na natureza da reação elementar (KUO, 1986).

O único resultado observável de uma reação química são as taxas líquidas de mudança para os componentes químicos. A taxa líquida de produção de M_i é:

$$\frac{dc_{M_i}}{dt} = (v_i'' - v_i') rr = (v_i'' - v_i') k \prod_{i=1}^N (c_{M_i})^{v_i'} \quad (2.18)$$

O processo representado pela equação (2.18) se diz que é da ordem v_i' , com relação à M_i .

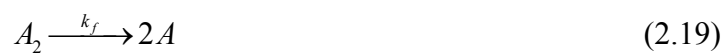
A ordem total da reação é $m = \sum_{i=1}^N v_i'$ isto é, a ordem total da reação é igual à soma dos expoentes nos termos de concentração dos reagentes. No estudo cinético de uma reação, não se tem uma forma simples de medir a taxa diretamente. Normalmente a concentração de um reagente ou produto é determinada em diferentes tempos e posteriormente uma curva de concentração em função do tempo é ajustada (KUO, 1986).

As reações podem ser classificadas de acordo a sua ordem, quantidade de passos envolvidos, ou o sentido de avanço.

2.3.2 Ordem da reação química

As reações químicas podem ser classificadas de acordo com a ordem, conforme apresenta o exemplo:

Reação de primeira ordem:



Reações de segunda ordem:



Reação de terceira ordem:



Reações elementares envolvendo mais que três reagentes são estatisticamente improváveis.

2.3.3 Reações consecutivas.

As chamadas reações consecutivas, ou em cadeia, são aquelas nos quais os produtos de uma primeira reação sofrem mais reações para produzir outros produtos, como por exemplo:



Neste caso, a variação de C_{AB} é obtida somando-se as taxas da primeira e a segunda reação:

$$\left(\frac{dc_{AB}}{dt} \right)_{net} = k_1 c_A c_B - k_2 c_{AB} \quad (2.23)$$

2.3.4 Reações competitivas.

Ocorrem quando dois ou mais grupos de produtos são produzidos a partir dos mesmos reagentes:



A taxa líquida de desaparecimento de A é a soma das taxas das duas reações.

$$\frac{dc_A}{dt} = -(k_1 + k_2) c_A c_B \quad (2.25)$$

2.3.5 Reações reversíveis.

Em geral, as reações químicas podem proceder no sentido para frente, ou seja, dos reagentes para os produtos, com constante cinética k_f , e no sentido inverso, ou seja, dos produtos para os reagentes, com constante cinética k_b . Pode-se representar estas reações por



Aplicando a Lei de Ação de Massas para cada direção da reação, a taxa de variação com o tempo da concentração de uma espécie química $c_{\mathbf{M}_i}$ torna-se:

$$\frac{dc_{\mathbf{M}_i}}{dt} = (\nu_i'' - \nu_i') k_f \prod_{j=1}^N (c_{\mathbf{M}_j})^{\nu_j'} + (\nu_i' - \nu_i'') k_b \prod_{j=1}^N (c_{\mathbf{M}_j})^{\nu_j''} \quad (2.27)$$

Em equilíbrio termodinâmico, $\frac{dc_{\mathbf{M}_i}}{dt} = 0$ e $c_{\mathbf{M}_i} = c_{\mathbf{M}_i,e}$, onde $c_{\mathbf{M}_i,e}$ denota o valor de equilíbrio termodinâmico para a espécie \mathbf{M}_j . Da equação (2.27), verifica-se então que:

$$\frac{k_f}{k_b} = \prod_{i=1}^N c_{\mathbf{M}_i}^{(\nu_i'' - \nu_i')} \equiv K_C \quad (2.28)$$

onde K_C é a constante de equilíbrio definida em termos das concentrações molares.

Assim, observa-se que o conhecimento de uma das constantes cinéticas e da constante de equilíbrio, a qual é uma propriedade termodinâmica, permite a obtenção da outra constante cinética. Pode-se então reescrever a equação (2.27) em termos de K_C na forma:

$$\frac{dc_{\mathbf{M}_i}}{dt} = (\nu_i'' - \nu_i') k_f \prod_{j=1}^N c_{\mathbf{M}_j}^{\nu_j'} \left(1 - \frac{1}{K_C} \prod_{j=1}^N c_{\mathbf{M}_j}^{\nu_j'' - \nu_j'} \right) \quad (2.29)$$

Esta é a forma mais genérica e é normalmente utilizada na simulação detalhada de processos reativos em fase gasosa.

2.3.6 Efeitos da temperatura nas reações químicas

Os efeitos da temperatura na velocidade de reação podem ser explicados através da Teoria de Colisão. Nesta teoria, a taxa de reação química de uma espécie química é proporcional ao número de colisões efetivas que resultam em quebra das moléculas iniciais (ou radicais), rearranjo, e formação de novas moléculas (ou radicais). Da Teoria de Colisão, para que uma colisão resulte em reação química, as moléculas necessitam superar uma barreira de energia proporcional a E_A . Da Termodinâmica Estatística, a fração de moléculas F_{E_A} com energia superior a E_A é dada por:

$$F_{E_A} = e^{-E_A/k_B T} \quad (2.30)$$

onde E_A é chamada de energia de ativação por molécula, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta.

Observa-se que F_{E_A} torna-se significativamente maior que zero somente quando a temperatura, ou seja, a energia cinética média das moléculas for suficientemente alta. Por exemplo, para uma reação típica de oxidação de metano com oxigênio em fase gasosa, a energia de ativação é da ordem de 141 kJ/mol.K , ou, usando o número de Avogadro $N_A = 6,0221420 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$, $E_A = 2,341 \times 10^{-19} \text{ J/molécula.K}$. Para uma temperatura de reação típica de 2000 K , e usando a constante de Boltzmann $k_B = 1,3806503 \times 10^{-23} \text{ J/molécula.K}$, obtém-se $E_A/k_B T = 8,479$ que resulta em uma fração de moléculas com energia suficiente para vencer a energia de ativação equivalente a $F_{E_A} = 0,00021$, ou seja, $0,021 \%$ de todas as colisões resultam, em média, em reação química.

O número de colisões entre moléculas e a probabilidade de que as colisões ocorram estão todos incluídos no parâmetro k_1^0 que é denominado fator pré-exponencial. Assim, o número de moléculas sofrendo colisões efetivas e com energia suficiente para que haja reação química é dado por

$$k_1 = k_1^0 e^{-E_A/k_B T} \quad (2.31)$$

que é a constante cinética pelo modelo de Arrhenius.

Expressando a energia de ativação por mol, ao invés de por molécula, pode-se escrever a expressão para a constante cinética como

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (2.32)$$

onde R_u é a constante universal dos gases, dada por $R_u = k_B N_A$, sendo N_A o número de Avogadro.

A equação de Arrhenius permite que a taxa de reação ocorrendo a duas diferentes temperaturas sejam facilmente relacionadas. Dividindo-se a taxa ocorrendo a T_2 pela taxa ocorrendo a T_1 , tem-se:

$$r_2 = r_1 \exp\left(\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (2.33)$$

A equação de Arrhenius se aplica estritamente somente para reações elementares que ocorrem como resultado de colisões. No entanto, na prática industrial, a taxa total da maioria das reações globais é também ajustada utilizando modificações da equação de Arrhenius (MASEL, 2002).

2.4 CATÁLISE

2.4.1 Noções gerais de catálise

O catalisador é uma substância que modifica a velocidade uma reação química sem sofrer mudanças irreversíveis. Os catalisadores são classificados inicialmente como homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são substâncias que se misturam com os líquidos ou gases para promover a reação. Catalisadores homogêneos incluem ácidos e bases, enzimas, íons de metal em transição e álcalis. Os catalisadores heterogêneos são sólidos que se adicionam à mistura de reagentes. O sólido não se dissolve na mistura, mas ainda é capaz de promover uma reação desejada. Catalisadores típicos incluem metais de transição (platina, alumínio) ou óxidos sólidos (sílica, alumina). Os catalisadores heterogêneos são mais importantes industrialmente, e geralmente têm forma de pó ou partículas, sendo mais usados por serem fáceis de separar dos produtos. A grande importância dos catalisadores decorre do fato de que eles fazem significativas

diferenças na taxa de reação. De uma maneira prática, uma das funções principais dos catalisadores é reduzir a temperatura na qual uma reação ocorre.

Os catalisadores operam mudando a vizinhança dos reagentes, mudança esta que estabiliza intermediários e modifica as forças entre os reagentes, promovendo a reação desejada. Os catalisadores podem operar em diferentes formas, por exemplo: Aumentando a velocidade de reações de iniciação, estabilizando os intermediários de uma reação, mantendo os reagentes próximos, mantendo os reagentes na configuração correta para reagir, bloqueando as reações colaterais, facilitando o rompimento de ligações químicas, doando ou recebendo elétrons, servindo como meio eficiente de transferência de energia durante a reação química, etc..

Na Tabela 3, mostra-se exemplos de catalisadores e as reações que estes catalisam.

Tabela 3 - Natureza química dos sólidos, relação entre propriedades eletrônicas e catalíticas.
Fonte (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004)

Tipos de sólidos	Reação	Catalisadores
(condutores) Metais de transição	Hidrogenação, desidrogenação Hidrolise (Oxidação)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
(semicondutores) Óxidos e sulfetos	Oxidação Desidrogenação Desulfuração (hidrogenação)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ , O ₃ Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
(isolantes) Óxidos	Desidratação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
	Isomerização	H ₃ PO ₄
Ácidos	Polimerização Craqueoalkilação	H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Zeólitas

É importante notar que um ciclo catalítico é necessário para que as reações aconteçam. Neste ciclo, o catalisador sofre alterações reversíveis e permanece disponível para a catálise. Na catálise heterogênea, a catálise da reação não ocorre sobre toda a superfície sólida, mas somente em certos centros ativos chamados de sítios catalíticos. Os sítios catalíticos podem ser átomos insaturados sobre o sólido, irregularidades na superfície, fraturas, bordas do cristal e rachaduras nos fronteiras dos grãos. Outras propriedades do sólido também são importantes na definição dos sítios catalíticos. O sítio ativo pode ser definido como um ponto na superfície catalítica que tem

capacidade de formar ligações químicas fortes com um átomo ou molécula adsorvida (FOGLER, 1999).

2.4.2 Catálise heterogênea

Nos catalisadores heterogêneos, a reação ocorre na interface entre o sólido catalítico e a mistura reagente. O fato de que a reação ocorre na superfície ou perto dela implica que o reagente deve difundir, através de uma camada limite, na direção da interface antes de reagir, e, portanto, as reações catalíticas heterogêneas são em geral mais lentas que as homogêneas. Nos catalisadores heterogêneos, as partículas catalíticas estão fixadas ao suporte sólido, o que facilita a sua separação da mistura de reação mais facilmente. Exemplos de catalisadores heterogêneos são: metais suportados, óxidos de metais de transição e sulfetos, ácidos e bases sólidas, enzimas imobilizadas, polímeros e outros. A seguir, descrevem-se os mais importantes na reação de reforma (MASEL, 2002).

Metais suportados

Um dos mais simples de todos os catalisadores é o catalisador suportado. Nele, o catalisador contém um metal ativo que acelera a reação química. O metal ativo está distribuído na superfície do suporte que fornece área superficial, resistência mecânica e estabilidade geométrica ao catalisador. Os suportes geralmente são materiais com alta área superficial como o carvão ativado e os meios micro-porosos formados por óxidos de alumínio e dióxido de silício. A maioria dos catalisadores suportados contém metais dos grupos VIII ou IB, embora, outros metais de transição e terras raras apresentem também atividade catalítica. Os metais são geralmente utilizados para hidrogenar e desidrogenar hidrocarbonetos, para oxidar substâncias e em geral para catalisar conversões de hidrocarbonetos (MASEL, 2002).

Óxidos de metais de transição, nitritos, sulfetos e carbetos.

Os óxidos de metais de transição, nitritos, sulfetos e carbetos podem ser entendidos como catalisadores metálicos envenenados via adição de oxigênio, nitrogênio, carbono ou sulfetos. As reações que acontecem sobre eles são as mesmas que acontecem com o metal puro, porém são mais lentas. Como consequência, estes últimos algumas vezes podem ser usados para promover

transformações muito seletivas. Nos catalisadores de óxidos metálicos existem dois tipos de sítio, um sítio metálico e um sítio do oxigênio, e ambos participam da reação (MASEL, 2002).

Ácidos e bases sólidas.

Os óxidos metálicos com forte ligação metal-oxigênio são denominados ácidos ou bases sólidas. A sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) estabilizam os sítios ácidos, assim, tanto sílica como alumina são catalisadores ácidos sólidos bastante efetivos. Industrialmente, a maioria das reações catalíticas ácidas é realizada sobre uma classe especial de sólidos ácidos chamados de zeólitas que são sílicas-aluminas altamente porosas. Os poros uniformes com dimensões características permitem que as zeólitas sejam seletivas em relação a determinados reagentes (MASEL, 2002).

Os suportes dos catalisadores proporcionam área superficial na qual é formado o sítio catalítico. Um catalisador típico de sílica-alumina tem um volume de poros da ordem de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, raio médio de poro da ordem de 4 nm, e área superficial específica correspondente a $300 \text{ m}^2/\text{g}$. No entanto, nem todos os catalisadores necessitam de uma área superficial elevada fornecida por uma estrutura porosa. Alguns são suficientemente ativos, e o custo requerido para criar um catalisador poroso pode ser dispensado. Para esta situação, um tipo de suporte utilizado é o suporte monolítico. O suporte monolítico é normalmente encontrado em processos nos quais a queda de pressão e a transferência de calor são variáveis importantes (FOGLER, 1999).

A maioria dos catalisadores não mantém a atividade no mesmo nível por períodos indefinidos. Eles estão sujeitos à desativação, que é a queda da atividade catalítica com o tempo (FOGLER, 1999).

2.4.3 Características dos catalisadores para a reforma a vapor de metano

O catalisador para reforma a vapor deve promover a reação desejada de produção de hidrogênio e tornar tão inativa quanto possível o avanço de uma reação secundária indesejada, particularmente a reação de formação de coque. Também deve ser tão resistente quanto possível ao envenenamento e deve manter sua atividade sob as condições demandadas pelo processo necessárias para promover a reação desejada. Para catalisadores suportados, um parâmetro importante para manter a atividade durante períodos prolongados é a natureza do material do suporte e sua estrutura porosa. O suporte deve ser forte o suficiente para resistir o manuseio e as tensões geradas pelas condições do processo. Deve também ter a forma física apropriada para

fornecer uma área superficial geométrica suficiente, topologia adequada e promover uma atividade por unidade de volume aceitável (TWIGG, 1989).

O níquel tem sido reconhecido por muitos anos como o metal mais adequado para a reforma a vapor dos hidrocarbonetos. Outros metais como o cobalto, platina, paládio, irídio, rutênio e ródio também têm sido usados. Porém, o níquel é mais barato e suficientemente ativo para fazer a catálise de uma forma econômica (TWIGG, 1989). Dado que a reação ocorre nas imediações da superfície do níquel, o catalisador é depositado no suporte buscando a maior superfície estável de níquel possível. Isto é conseguido, através da dispersão do níquel, na forma de pequenos cristais, na superfície do suporte refratário, que por sua vez será suficientemente poroso para permitir que os gases atinjam os sítios catalíticos. Os suportes são geralmente feitos de misturas de óxido de alumínio, silício, magnésio, manganês e cálcio. Alguns dos métodos usados para fixar o níquel ao suporte são a impregnação e a precipitação. O primeiro resulta em uma fixação mais forte e, portanto é mais utilizado.

A atividade do catalisador da reforma a vapor em serviço está estreitamente relacionada com a quantidade total de níquel utilizada, no entanto, tem sido mostrado que, tanto no catalisador impregnado como no catalisador precipitado, existe um ponto ótimo além do qual o aumento do conteúdo de níquel não produz um aumento significativo na atividade (TWIGG, 1989).

2.4.4 Reatores monolíticos

A maioria das informações de cinética química disponível na literatura é obtida sobre reatores de leito fixo de partículas. O principal inconveniente dos reatores de leito fixo é a elevada queda de pressão. Por isso, uma solução que reduz a queda de pressão total, é o uso de reatores monolíticos revestidos com uma camada ativa. Os reatores monolíticos podem ser metálicos ou cerâmicos. Os monolitos metálicos são feitos normalmente de aços especiais com alto conteúdo de alumínio, ou seja, feitos de liga FeCr. Os reatores monolíticos cerâmicos mais comuns são feitos de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) (PETTERSSON, 2001).

Na Figura 2, mostra-se um esquema de um reator monolítico cerâmico típico (PSEL, 2006 e BIC, 2006). Ele é formado por um conjunto de canais com secção transversal circular ou quadrada, extrudados no interior de um bloco cerâmico. Os canais são separados por paredes

finas cuja continuidade favorece a transferência de calor. A superfície dos canais é revestida por uma camada porosa feita de partículas cerâmicas. É sobre esta camada porosa que é impregnado o catalisador. Esta camada porosa recebe o nome de *washcoat* em alusão ao seu método de fabricação mais comum.

Os monolitos são feitos normalmente por extrusão a partir de argilas especiais. Na Figura 3 são apresentadas algumas diferentes geometrias para monolitos. O material extrudado é seco, cortado e queimado a altas temperaturas. O diâmetro hidráulico dos canais varia de 0,5 a 10 mm e o comprimento chega a ser maior do que 1 m. Devido à grande quantidade de canais, a área de contato entre o *washcoat* e o fluido que escoar no interior dos canais é muito grande. Além disso, os canais são retos e paralelos o que dificulta a obstrução do escoamento do fluido, mantendo-se assim, uma queda de pressão aproximadamente constante (JOHAN, 2006).

A maior vantagem dos monolitos é a baixa perda de pressão e a robustez da estrutura. Em contrapartida, o maior inconveniente é o de não permitir transferência de massa entre canais paralelos. Outro inconveniente é a ocorrência normalmente de escoamento laminar nos canais, o que também desacelera a transferência de calor e massa (PETTERSSON, 2001).

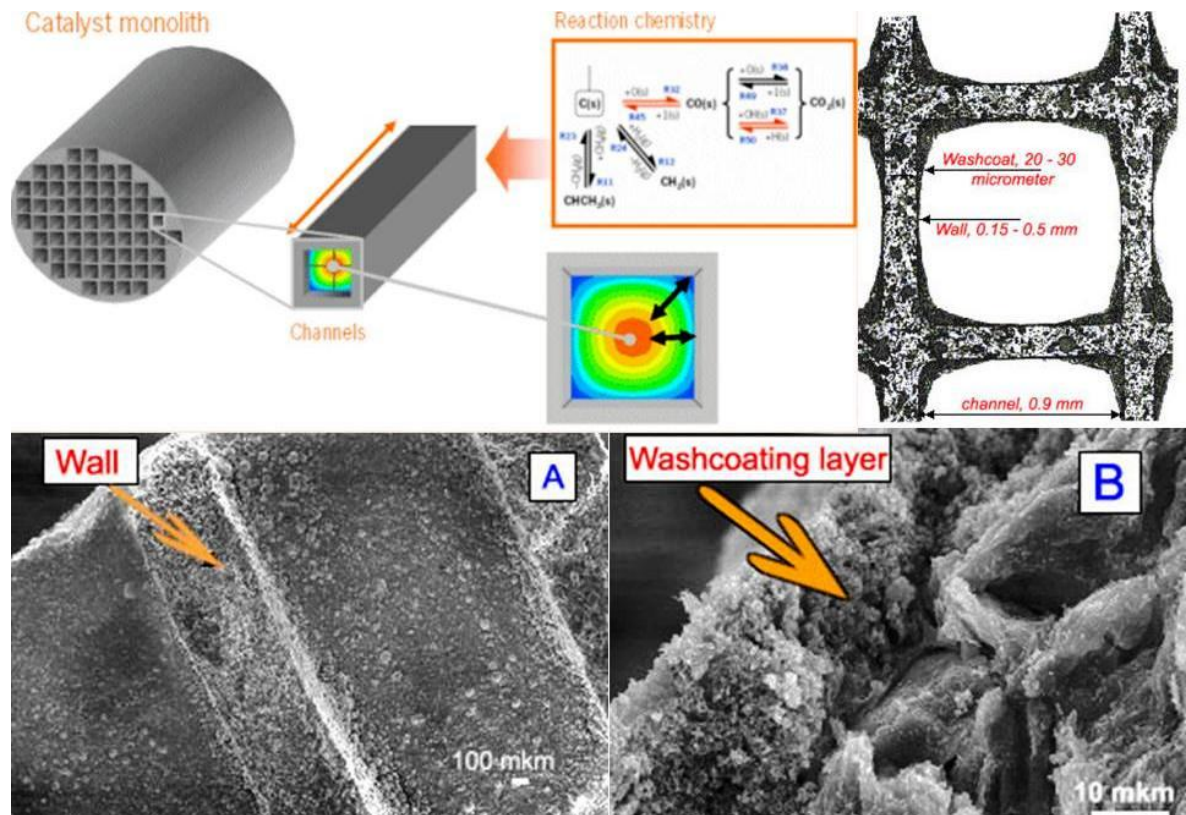


Figura 2 - Representação esquemática de um catalisador monolítico com canais de secção quadrada e paredes cobertas por uma camada ativa de *washcoat* (PSEL, 2006 e BIC, 2006).

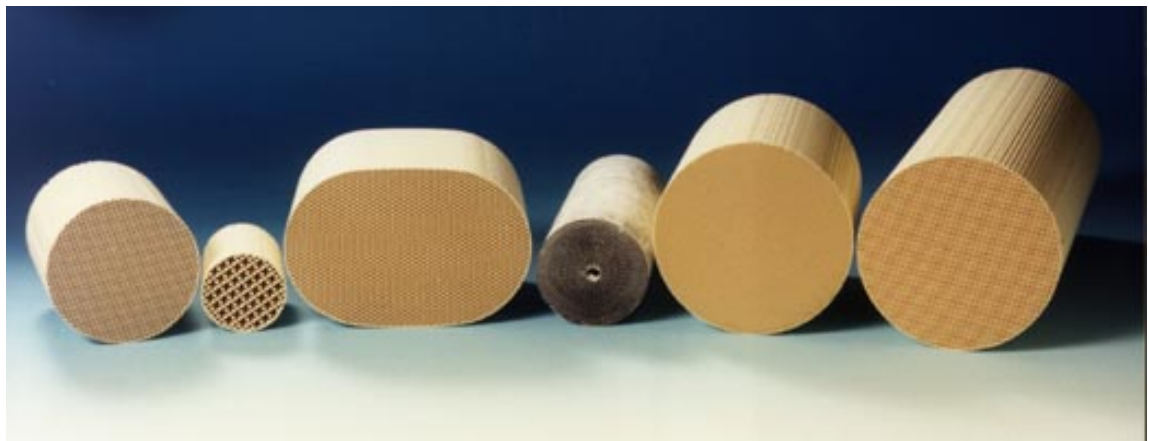


Figura 3 - Diferentes geometrias de catalisadores monolíticos (JOHAN, 2006).

Os reatores monolíticos são particularmente adequados para realizar reações em aplicações onde o pequeno volume de reator é um fator importante, como no caso de conversores catalíticos de automóveis. A reação pode acontecer homogeneamente no fluido que escoa nos canais, mas ocorre principalmente na superfície das partículas catalíticas no interior do *washcoat*.

Quando o escoamento no canal é laminar, fortes gradientes de temperatura e concentração de reagentes e produtos existem entre o fluido e a superfície. A parede sólida facilita a transferência de calor do *washcoat* para o suporte e deste para o ambiente (PSEL, 2006).

2.4.5 Adsorção e reação em superfícies metálicas

A reação química em catálise ocorre na camada de reagentes e produtos adsorvidos na superfície do catalisador, ou, como consequência direta de reações que ocorrem nesta camada. A adsorção de uma molécula de uma fase fluida na superfície de um sólido ocorre devido ao fato de que a superfície apresenta locais com uma ou muitas valências livres, que geram um conjunto de forças livres superficiais não balanceadas. Quando uma molécula com afinidade com estas valências livres aproxima-se o suficiente, será produzida uma interação eletrônica com o sólido. A adsorção é denominada de adsorção física quando a ligação da molécula com o sólido é fraca, através de forças do tipo de Van der Waals. Neste caso, não há uma redistribuição física considerável da nuvem eletrônica entre átomos na molécula e átomos na superfície. A adsorção é denominada de adsorção química, quando ocorre uma ligação química entre a molécula e superfície, envolvendo uma redistribuição significativa da nuvem eletrônica entre átomos na molécula e átomos na superfície. A natureza desta ligação pode variar entre uma ligação completamente iônica até uma ligação completamente covalente (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).

A adsorção física ocorre sempre molecularmente, ou seja, a molécula é adsorvida e permanece na superfície em sua forma intacta. No entanto, a adsorção química pode tanto ocorrer na forma molecular, chamada de adsorção molecular, como pode também resultar em dissociação da molécula na adsorção, chamada de adsorção dissociativa. Como exemplo, a 300K gás oxigênio adsorve em platina dissociando-se em dois átomos de oxigênio. O mesmo acontece com o hidrogênio gasoso. Etileno C_2H_4 adsorve dissociando-se no radical CH_3C e em hidrogênio atômico. A 100 K, no entanto, hidrogênio gasoso ainda dissocia-se, porém, oxigênio e etileno adsorvem molecularmente.

A adsorção pode ser explicada utilizando-se um diagrama de energia potencial em função da distância da superfície, utilizando um modelo de potencial de Lennard-Jones. Como exemplo, na Figura 4, apresenta-se o diagrama de energia potencial baseado em um potencial de Lennard-Jones para um modelo unidimensional da adsorção de hidrogênio em superfície de níquel, escrito

com relação à energia da molécula de H_2 em fase gasosa quando afastada da superfície. A curva marcada como *A* representa o potencial para uma molécula de hidrogênio gasoso interagindo com um átomo de níquel superficial e a curva marcada como *B* representa o potencial combinado para dois átomos de hidrogênio, desbalanceados eletronicamente, resultado de uma dissociação em fase gasosa, interagindo simultaneamente com um átomo de níquel superficial (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).

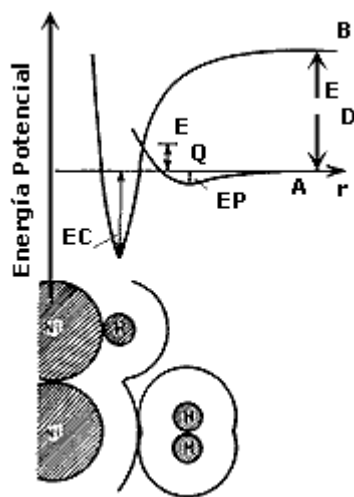


Figura 4 - Curva de energia potencial (*E*) para a adsorção de gás hidrogênio em níquel E_C : de adsorção química cedida ao meio. E_Q : do ponto de encontro das duas trajetórias. E_P : de adsorção física cedida ao meio. E_D : da molécula dissociada no meio. *r*: distancia do núcleo. (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).

Na Figura 4, a abscissa localiza-se no ponto de energia equivalente à molécula de H_2 em fase gasosa longe da superfície. Os pontos acima da abscissa indicam estados nos quais é preciso doar energia ao sistema e, abaixo dela, o sistema está cedendo energia ao meio circundante, quando busca o equilíbrio. Quando uma molécula de gás hidrogênio H_2 se aproxima da superfície pelo caminho *A*, a uma determinada distância, as forças de atração e repulsão se minimizam, e a molécula se estabiliza num determinado potencial mínimo. Esta é a adsorção molecular, sendo o calor de adsorção, que é a quantidade de energia térmica cedida ao ambiente, igual a EP .

Quando uma molécula se aproxima na forma dissociada de H-H seguindo a trajetória *B*, parte-se de uma alta energia potencial E_D que é a energia fornecida para a dissociação na fase gasosa ($E_D = 434 \text{ kJ/mol} = 4,5 \text{ eV}$). À medida que os dois átomos se aproximam da superfície, a energia potencial cai a um mínimo mais profundo que o primeiro, produzindo a ligação de adsorção dissociativa. Um ponto importante no diagrama é que ambos os caminhos se cruzam em uma distância não muito acima de zero com energia potencial E_Q . Na adsorção dissociativa,

pode-se imaginar a molécula de H_2 aproximando-se da superfície ao longo da curva A . Caso a energia desta molécula (a energia cinética é proporcional a $k_B T$) seja suficiente para vencer a barreira E_Q , esta molécula poderá continuar ao longo do caminho B e adsorver na forma de hidrogênio dissociado. Desta forma, para adsorver uma molécula de hidrogênio por adsorção dissociativa, é necessário, apenas, fornecer uma energia E_Q , ou seja, ultrapassar uma barreira de energia E_Q que tem a magnitude da energia de ativação da dissociação na superfície, e que é muito menor que a energia de dissociação em fase gasosa E_D . Diante do exposto, deduz-se que a adsorção dissociativa requer uma energia menor para quebrar uma ligação química do que seria necessário para promover esta quebra em fase gasosa sem a presença do catalisador (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).

A adsorção dissociativa, ao quebrar a molécula, torna-a extremamente reativa na camada adsorvida. Quando uma molécula relativamente complexa como o etileno C_2H_4 adsorve em uma superfície de platina, uma parcela do etileno adsorvido permanece na forma molecular, mas uma parcela significativa quebra-se em muitos radicais diferentes, dependendo da forma como esta interage com a superfície. Alguns destes radicais são extremamente reativos, tanto na camada adsorvida, como quando liberados em retorno à fase gasosa. Metais são conhecidos por gerarem radicais, portanto, são bons catalisadores de reações que envolvem radicais.

As superfícies metálicas são amplamente usadas como catalisadores para promover hidrogenação, desidrogenação e oxidação. Estas são reações que ocorrem com a participação de radicais. O fato dos reagentes estarem ligados à superfície durante a reação tem importantes implicações. A superfície atua como um “solvente”, estabilizando os radicais. Metais possuem muitas valências livres circulando livremente sobre os átomos da superfície. Estes elétrons promovem uma ligação bastante efetiva com os terminais não balanceados eletronicamente dos radicais gerados na dissociação da molécula. O resultado é que os intermediários da reação adquirem características mais estáveis do que teriam em fase gasosa. Em reações na fase gasosa, é preciso aquecer os reagentes até altas temperaturas para obter uma concentração suficientemente alta de radicais para tornar o processo reativo auto-sustentável. Nas reações catalíticas, porém, os radicais ligados à superfície produzem espécies mais estáveis, e como consequência, é possível obter concentrações razoáveis de radicais adsorvidos em baixas temperaturas (MASEL, 2002).

Todas as reações sobre as superfícies metálicas são reações de propagação. A reação de propagação deve ocorrer em um ciclo onde os radicais interagem com os reagentes para formar novos radicais e então os novos radicais reagem para formar os radicais originais novamente. Quando se tem uma reação em fase gasosa, o primeiro passo é sempre um passo de iniciação, formando radicais a partir de espécies químicas estáveis. As superfícies metálicas sempre possuem elétrons livres, então a superfície é um radical que já se encontra formado no começo da reação. Desta forma, todas as reações superficiais ocorrem em ciclos onde sítios superficiais expostos são formados e destruídos. Quando os radicais reagem na fase gasosa, o mecanismo geralmente consiste em uma série de reações elementares onde um átomo simples é transferido de uma espécie à seguinte. As reações de superfícies metálicas são muito similares às reações de radicais na fase gasosa, geralmente as moléculas primeiro são adsorvidas e então transferem um átomo de cada vez para obter o produto (MASEL, 2002) .

2.4.6 Tipos gerais de reações em superfícies.

Uma vez que o reagente é adsorvido na superfície, ele é capaz de reagir de diversas formas ou caminhos para formar o produto da reação. Em geral, três vias podem ser identificadas:

A reação superficial pode ser um mecanismo de sítio simples, neste caso só o sítio no qual o reagente foi adsorvido é envolvido na reação.

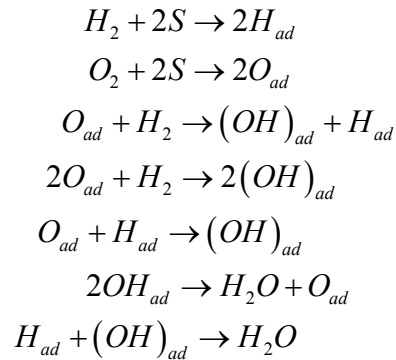
A reação superficial pode ser um mecanismo de sítio duplo no qual o reagente adsorvido interage com outro sítio (que pode estar ocupado ou não) para formar o produto. As reações que envolvem os mecanismos de sítio simples ou duplo são algumas vezes referidas como seguindo a cinética de Langmuir-Hinshelwood.

Um terceiro mecanismo é a reação entre uma molécula adsorvida e uma molécula na fase gasosa, que é referido como mecanismo de Eley-Rideal (FOGLER, 1999).

Desta forma, reconhecem-se três tipos de mecanismos de reações de superfície: Mecanismo Precursor, mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, e mecanismo de Eley-Rideal. Sendo A e B as espécies químicas reagentes, no mecanismo precursor, A é adsorvida, depois B colide com a superfície e entra em um estado precursor. O precursor salta ao longo da superfície até encontrar uma molécula A adsorvida, onde então atua com A para formar o complexo $A-B$ o qual desorve. No mecanismo Langmuir-Hinshelwood, as espécies A e B adsorvidas reagem para

formar um complexo adsorvido $A-B$. Finalmente, o complexo $A-B$ é então dessorvido. No mecanismo Rideal-Eley, o reagente A é adsorvido e então reage com uma molécula B vinda da fase gasosa, para formar o complexo $A-B$. O complexo $A-B$ é então dessorvido.

Um exemplo de mecanismo de reação catalítica em superfície é a formação da água sobre a platina Pt(111), observada por Anton e Cadogan (1991, apud MASEL, 2002) . Estes autores sugerem o seguinte mecanismo:



Este mecanismo é basicamente idêntico a um mecanismo reduzido em fase gasosa. A diferença é que os radicais estão adsorvidos na superfície sólida e ocorre reação entre espécies químicas adsorvidas. A maior parte das reações catalíticas heterogêneas ocorre via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, o qual se baseia no modelo de Langmuir de adsorção.

2.4.7 Isoterma de adsorção de Langmuir.

Na adsorção de espécies gasosas em superfícies sólidas, um aumento da pressão parcial do gás causa um aumento da quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do sólido. Esta relação, a uma determinada temperatura constante e uniforme no sólido, é denominada isoterma de adsorção. Em geral, para uma superfície sólida que não é porosa (pelo menos não microporosa) e quando a temperatura se encontra acima da temperatura de saturação líquido-vapor para o gás na sua pressão parcial no reator, a isoterma de adsorção possui uma forma semelhante a mostrada na Figura 5.

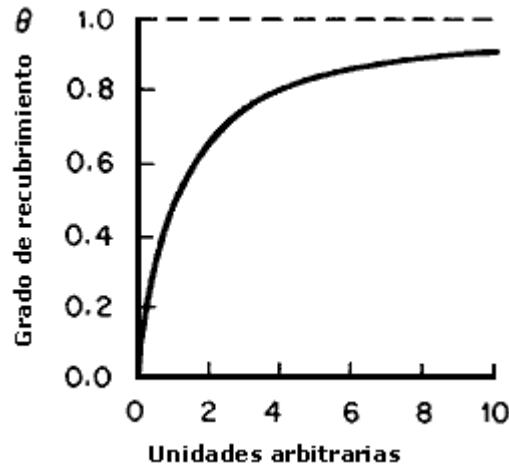


Figura 5 - Isoterma de adsorção de Langmuir (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).

Este comportamento é reproduzido com boa aproximação pelo modelo de Langmuir. Para derivar o modelo de Langmuir, inicialmente definiu-se a fração de recobrimento da superfície como:

$$\theta = x / x_{\max} \quad (2.34)$$

onde x é a quantidade de moléculas adsorvidas a uma certa pressão p do gás e x_{\max} é a quantidade máxima que a superfície pode adsorver.

A hipótese básica do modelo de Langmuir é que cada sítio pode adsorver apenas uma molécula do gás, ou seja, este é um modelo baseado em uma hipótese de monocamada. Com esta hipótese, pode-se representar a adsorção como:



onde A é o reagente, S o sítio na superfície e $[A_{ad}]$ o reagente adsorvido.

Da Lei de Ação de Massas, as velocidades de adsorção e dessorção são dadas por:

$$\begin{aligned} V_{ads} &= k_a [A][S] \\ V_{des} &= k_d [A_{ad}] \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde $[A]$ é a concentração do reagente A e que pode ser substituído pela pressão p_A em equilíbrio, $[S]$ representa a concentração de sítios vazios e que pode ser substituído por $n(1-\theta)$, $[A_{ad}]$ é a

concentração de sítios ocupados, a qual se substitui por $n\theta$, onde n é a quantidade total de sítios disponíveis. Quando o equilíbrio é alcançado, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais, então:

$$k_a p_A n(1 - \theta) = k_d n \theta \quad (2.37)$$

ou ainda,

$$\theta = \frac{k_a p_A}{k_d + k_a p_A} = \frac{b p_A}{1 + b p_A} \quad (2.38)$$

onde $b = k_a / k_d$ se chama de coeficiente de adsorção de A no sólido.

Este termo é equivalente à constante de equilíbrio da reação de adsorção. Quanto maior for o valor de b , maior será o recobrimento numa determinada pressão de equilíbrio, conforme mostrado na Figura 6 .

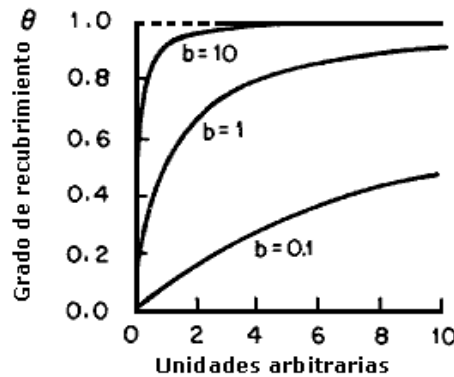


Figura 6 - Modificação da isoterma de Langmuir com o valor da constante de equilíbrio b (INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA, 2004).

A seguir, devido à sua importância no estudo da reforma a vapor, deriva-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood para a cinética da reação catalítica.

2.4.8 Cinética química de reações em superfícies.

Na maioria das reações catalíticas, inicialmente, o reagente fixa-se no catalisador e, então, o sistema entra em um ciclo catalítico onde os intermediários são criados e destruídos. Finalmente os produtos deixam o catalisador e este se regenera. Para uma reação catalítica típica, pode-se ter um catalisador com área superficial efetiva de $10^4 \text{ m}^2/\text{litro}$ de catalisador e uma taxa

de reação de $10^{-6} \text{ mol/s.m}^2$. A taxa de reação é também expressa em uma unidade chamada de número de *turnover* T_N . O número de *turnover* é também chamado de frequência de *turnover* e se define como a taxa em que as moléculas são convertidas por átomo na superfície do catalisador por segundo.

$$T_N = \frac{R_A}{N_S} \quad (2.39)$$

onde R_A é a velocidade de reação por unidade de área moléculas/s.m^2 , e N_S é o número de átomos metálicos por unidade de área (átomos/m^2). Fisicamente, o número de *turnover* é a velocidade na qual o ciclo catalítico ocorre em cada átomo metálico, medida em número de ciclos catalíticos por segundo. As reações mais rápidas ocorrem a taxas de 100 l/s , enquanto que as mais lentas ocorrem a 10^{-4} l/s . Em reações industriais, números de *turnover* são mais comuns na faixa de $0,1$ a 10 l/s (MASEL, 2002). Reações mais rápidas são geralmente limitadas pela transferência de massa no suporte do catalisador e reações mais lentas geralmente indicam que o catalisador deve ser melhorado.

2.4.8.1. Modelo de Langmuir-Hinshelwood.

A cinética a ser analisada baseia-se no modelo de adsorção de Langmuir. Durante a reação, os reagentes adsorvem nos sítios disponíveis da superfície, sendo que alguns sítios podem permanecer vazios e outros cobertos pelos reagentes A e B . Langmuir propôs que a adsorção ocorre apenas quando uma molécula A na fase gasosa reage com um sítio vazio. Portanto a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do catalisador S .

Para desenvolver as equações de cinética, toma-se como exemplo a reação uni-molecular



ocorrendo na superfície de um catalisador metálico.

Assume-se que a reação ocorre via o seguinte mecanismo:





onde A é a molécula na fase gasosa, S é o sítio vazio, A_{ad} é uma molécula A adsorvida, C_{ad} é uma molécula C adsorvida e C é uma molécula na fase gasosa. Assume-se também que a reação está ocorrendo na presença de uma espécie química B que não participa na reação, mas que é também adsorvida:



Para a análise defini-se:

S_o	=	Concentração total de sítios disponíveis no catalisador, sítios/cm ² .
$[S]$	=	Concentração de sítios vazios, sítios/cm ² .
$[A_{ad}]$	=	Concentração de moléculas de A adsorvidas, mol/cm ² .
$[B_{ad}]$	=	Concentração de moléculas de B adsorvidas, mol/cm ² .
$[C_{ad}]$	=	Concentração de moléculas de C adsorvidas, mol/cm ² .
p_A	=	Pressão parcial de A , Pa.
p_B	=	Pressão parcial de B , Pa.
p_C	=	Pressão parcial de C , Pa.

Utilizando a Lei de Ação de Massas, r_c é dada por :

$$r_c = k_3[A_{ad}] - k_4[C_{ad}] \quad (2.45)$$

onde k_3 e k_4 são as constantes para as reações 3 e 4.

Assumindo uma hipótese de regime permanente para as espécies químicas $[A_{ad}]$ e $[C_{ad}]$ e usando a Lei de Ação de Massas, tem-se

$$0 = r_{A_{ad}} = k_1 p_A [S] - k_2 [A_{ad}] - k_3 [A_{ad}] + k_4 [C_{ad}] \quad (2.46)$$

$$0 = r_{Cad} = k_6 p_C [S] - k_5 [C_{ad}] - k_4 [C_{ad}] + k_3 [A_{ad}] \quad (2.47)$$

onde r_{Aad} e r_{Cad} são as taxas de formação de A e C . Na literatura é comum assumir que as reações 3 e 4 são limitadoras da taxa de reação (*rate limiting step*). Sob estas circunstâncias, k_3 será menor que k_2 e k_6 , e k_4 será menor ainda que k_5 e k_1 . Assim, os termos anteriores se tornam:

$$[A_{ad}] = \left(\frac{k_1}{k_2} \right) p_A [S] \quad (2.48)$$

$$[C_{ad}] = \left(\frac{k_6}{k_5} \right) p_C [S] \quad (2.49)$$

Similarmente para B :

$$[B_{ad}] = \left(\frac{k_8}{k_7} \right) p_B [S] \quad (2.50)$$

e, rearranjando, tem-se

$$\frac{[A_{ad}]}{p_A [S]} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad \frac{[B_{ad}]}{p_B [S]} = \left(\frac{k_8}{k_7} \right) \quad \frac{[C_{ad}]}{p_C [S]} = \left(\frac{k_6}{k_5} \right) \quad (2.51)$$

Isto supõe um equilíbrio entre



É necessária uma expressão para $[S]$ para complementar a análise. Para qualquer catalisador, existe um número finito de sítios onde hospedar os reagentes. Cada sítio pode estar exposto ou coberto por A , B ou C . Do modelo de Langmuir, assume-se adsorção em monocamada apenas. Assim, defini-se S_0 como o número total de sítio no catalisador.

$$S_0 = [S] + [A_{ad}] + [B_{ad}] + [C_{ad}] \quad (2.53)$$

Substituindo as equações (2.48) - (2.50) na equação (2.53) e pondo em evidencia $[S]$ obtém-se:

$$[S] = \frac{S_0}{1 + \left(\frac{k_1}{k_2}\right)p_A + \left(\frac{k_8}{k_7}\right)p_B + \left(\frac{k_6}{k_5}\right)p_C} \quad (2.54)$$

Substituindo equação (2.54) em (2.48) e (2.49) obtém-se:

$$[A_{ad}] = \frac{\left(\frac{k_1}{k_2}\right)p_A S_0}{1 + \left(\frac{k_1}{k_2}\right)p_A + \left(\frac{k_8}{k_7}\right)p_B + \left(\frac{k_6}{k_5}\right)p_C} \quad (2.55)$$

$$[C_{ad}] = \frac{\left(\frac{k_6}{k_5}\right)p_C S_0}{1 + \left(\frac{k_1}{k_2}\right)p_A + \left(\frac{k_8}{k_7}\right)p_B + \left(\frac{k_6}{k_5}\right)p_C} \quad (2.56)$$

Lembrando a definição de constante de equilíbrio para a adsorção de A , B e C :

$$K_A = \frac{k_1}{k_2} \quad K_B = \frac{k_8}{k_7} \quad K_C = \frac{k_6}{k_5} \quad (2.57)$$

e, substituindo novamente, tem-se que

$$[A_{ad}] = \frac{K_A p_A S_0}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C} \quad (2.58)$$

$$[C_{ad}] = \frac{K_C p_C S_0}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C} \quad (2.59)$$

Substituindo finalmente na equação (2.60), tem-se que:

$$r = \frac{k_3 K_A p_A S_0 - k_4 K_C p_C S_0}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C} \quad (2.60)$$

Na literatura, esta equação é conhecida como expressão de Langmuir-Hinshelwood.

2.4.8.2. Modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougan-Watson (LH-HW).

Hougan e Watson obtiveram uma forma mais geral de derivação da taxa de reação. Assumindo como desprezíveis as constantes k_3 e k_4 nas equações (2.46) e (2.47), tem-se que:

$$k_1 P_a [S] \cong k_2 [A_{ad}] \quad (2.61)$$

Nesta equação, o termo da esquerda é a taxa de reação do *passo 1*, e o termo da direita é a taxa de reação do *passo 2*. Isto implica que quando os *passos 3 e 4* são os passos limitantes, então as taxas de *1 e 2* são praticamente iguais. O mesmo se pode demonstrar para os *passos 5 e 6*. Embora seja uma aproximação, com isto pode-se calcular um valor bastante exato da concentração superficial de cada uma das espécies químicas adsorvidas. Da mesma forma, outros modelos podem ser obtidos que consideram outros passos como limitantes.

2.4.8.3. Relação com a isoterma de Langmuir

No exemplo utilizado para derivar o modelo de Langmuir-Hinshelwood observa-se que o componente *B* é inerte, ou seja, não reage quimicamente com *A* ou *C*. No entanto, a medida que se aumenta a pressão parcial de *B*, a concentração de *A* no catalisador decresce. Isto acontece por que há um número finito de sítios sobre o catalisador para alocar os gases, e *A* e *B* estão competindo por estes sítios. Em baixas pressões, há muitos sítios expostos, então *A* simplesmente adsorve; no entanto, a altas pressões de *A*, a superfície irá saturar-se de componente *A*. Uma expressão que relaciona estes comportamentos é a isoterma de Langmuir.

Define-se a variável θ_A , como a fração de sítios no catalisador que estão cobertos por *A*.

$$\theta_A = \frac{[A_{ad}]}{S_o} \quad (2.62)$$

Ao substituir equação (2.58) e (2.59) nesta expressão, temos para *A* e para *B* que:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (2.63)$$

Estas expressões são equivalentes às isotermas de adsorção de Langmuir para uma mistura multicomponente. Observa-se que a medida que θ_A se aproxima de 1, a mudança na

pressão parcial de A não muda significativamente a concentração de A_{ad} . Em contrapartida, quando p_B aumenta mantendo-se p_A constante, a concentração superficial de A decresce.

2.4.9 Desativação catalítica

Normalmente, em estimativas para projeto de reatores, assume-se que a atividade do catalisador permanece constante durante a sua vida útil; ou seja, a concentração total de sítios ativos acessíveis à reação não muda com o tempo. No entanto, isto não é o que acontece na utilização dos reatores e este fato torna-se um dos principais problemas no uso dos catalisadores. Diferentes modelos têm sido propostos para explicar o mecanismo de desativação e dessa forma levá-la em consideração nos modelos das taxas de reação. Quando se analisa modelos de reatores, consideram-se três tipos principais de desativação:

Desativação por sinterização: É provocada pela exposição prolongada a altas temperaturas da fase gasosa. Caracteriza-se pela aglomeração dos cristais metálicos por migração atômica. Isto faz com que o metal inicialmente disperso se junte e forme uma grande unidade sobre o suporte, e também pode causar o fechamento da entrada dos poros. Em ambos os casos, perde-se área superficial disponível para a reação catalítica.

Desativação por coqueificação e deposição de fuligem: Este mecanismo é muito comum quando ocorrem reações que envolvem hidrocarbonetos. Resulta da deposição de carbono sólido e hidrocarbonetos pesados sobre as superfícies catalíticas e poros do suporte. Este tipo de desativação pode ser reduzido realizando o processo em altas pressões (tipicamente entre 2000 e 3000 kPa) e utilizando uma alta concentração de hidrogênio nos gases. O catalisador pode ser regenerado através da combustão do carbono na presença de oxigênio.

Desativação por envenenamento: Ocorre quando as moléculas adsorvem irreversivelmente nos sítios ativos reduzindo desta forma o número de sítios disponíveis para catálise. O componente causando o envenenamento pode ser um reagente, um produto ou uma impureza na corrente de alimentação (FOGLER, 1999).

Neste trabalho, a desativação não será tratada diretamente. Apenas serão verificadas as condições termodinâmicas para a formação em equilíbrio de carbono sólido.

Embora o enfoque final do trabalho seja o gás natural, toda a análise é realizada assumindo gás metano puro. A seguir, discute-se a formulação e características básicas do gás natural.

2.5 O GÁS NATURAL

O gás natural é uma mistura sem uma composição padrão fixa. Normalmente, é formado principalmente de metano (CH_4), mas pode conter também etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e outros. À diferença de outros combustíveis fósseis, o gás natural geralmente não contém sulfetos nem cinzas ou pó (CHAN, 2000).

Análises típicas de gases naturais de quatro localidades estão apresentadas na Tabela 4. Antes de usar o gás natural como alimentação para a reforma de vapor, os líquidos condensados devem ser removidos para uma composição constante do gás e qualquer sólido em suspensão deve ser removido por filtração (TWIGG, 1989).

Os compostos sulfurosos orgânicos ou inorgânicos devem ser removidos por hidrogenólise e absorção, normalmente, em um leito de óxido de zinco. Quando existe a presença de cloro em concentrações maiores do que 1 ppm , o mesmo pode ser removido utilizando adsorventes alcalinos (TWIGG, 1989).

Tabela 4 - Análise típica média do gás natural de cinco localidades.

Componente	Mar do Norte	Catar	Países Baixos	Paquistão	Gás da Bolívia
CH_4	94,85	76,6	81,4	93,48	91,8
C_2H_6	3,90	12,59	2,9	0,93	5,58
C_3H_8	0,15	2,38	0,4	0,24	1,07
i- C_4H_{10}		0,11		0,04	0,03
n- C_4H_{10}	0,08	0,21	0,1	0,06	0,02
C_5+		0,02		0,41	n.d.
CO_2	0,20	6,18	1,0	0,23	0,08
N_2	0,79	0,24	14,2	4,02	1,42
S	4 ppm	1,02	1 ppm	n.d.	n.d.

A menos que se especifique, as composições estão em %

n.d. = não disponível

O gás é normalmente suprido a temperatura e pressão ambiente e a expansão através de válvulas resulta em uma queda de temperatura. Devido à freqüente quantidade de umidade no gás, existe a possibilidade de formação de hidratos quando a pressão cai. É recomendável, portanto, aquecer o gás entre 50 a 100 graus centígrados após a expansão (TWIGG, 1989).

No presente trabalho, as análises são feitas para metano puro. A extensão para gás natural é direta em alguns aspectos, mas requer cuidado principalmente nos aspectos de formação de coque, visto que esta é maior para gases com peso molecular maior.

A seguir, revisa-se a reforma a vapor de metano e a literatura em reformadores de metano e gás natural.

2.6 REFORMA A VAPOR DO METANO

A obtenção de um mecanismo cinético para a reforma a vapor requer a definição das espécies químicas e das reações químicas elementares que ocorrem no processo. A seguir, revisa-se aspectos termodinâmicos e de cinética disponíveis na literatura.

2.6.1 Reações envolvidas na reforma a vapor

Um mecanismo reduzido para a reforma a vapor de metano envolvendo 6 espécies (CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , C) e 11 reações químicas é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Mecanismo reduzido com 6 espécies e 11 reações químicas para a reforma a vapor de metano. Fonte (HOU, 2000).

I	Reação	$-\Delta H_{298} \text{ (kJ/mol)}$
1	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	-206,1
2	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	+41,15
3	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$	-165,0
4	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	-247,3
5	$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$	-330,0
6	$CH_4 = C + 2H_2$	-74,82
7	$2CO = C + CO_2$	+173,3
8	$CO + H_2 = C + H_2O$	+131,3
9	$CO_2 + 2H_2 = C + 2H_2O$	+90,13
10	$CH_4 + 2CO = 3C + 2H_2O$	+187,6
11	$CH_4 + CO_2 = 2C + 2H_2O$	+15,3

Hou e Hughes (2000) analisaram o equilíbrio químico nas equações do mecanismo mostrado na Tabela 5 calculando a chamada razão termodinâmica a partir dos resultados obtidos em um reator de reforma de laboratório. A razão termodinâmica V_i é definida como

$$V_i = \frac{\left(\prod_j p_j^{\nu_j} \right)}{K_{p_i}} \quad (2.64)$$

onde p_j são as pressões parciais e K_p é a constante de equilíbrio para a reação calculada na temperatura do reator.

Este parâmetro mede a distância que a composição local da mistura está da composição de equilíbrio ($V_i < 1$). Quando $V_i < 1$, a reação i tem a tendência de proceder para a direita, do contrário a reação tende a ir para a esquerda. Na Figura 7, apresenta-se a variação do parâmetro V_i para as reações (1), (3), (4) e (5) em condições de $p = 120 \text{ kPa}$, $T = 823K$ e razão molar vapor de água:metano:hidrogênio de 5,5:1:1. Observa-se um crescimento monotônico de V_i com o progresso da reação medido em conversão de CH_4 . Isto indica que as reações (1), (3), (4) e (5)

tem a tendência de proceder para a direita a medida que a mistura escoar no reator. A reação 5 é a que apresenta o maior desvio em relação ao equilíbrio, seguido pela reação 4. A reação 5, portanto, ocorre de maneira menos favorável do ponto de vista termodinâmico ao longo do reator (HOU, 2000).

Na Figura 8, apresenta-se a variação do parâmetro V_i para as reações (2) e (6). Observa-se que para conversões baixas a reação 2 favorece os produtos, enquanto que para conversões altas, esta favorece os reagentes. Isto implica que parte do CO será produzido pela reação (2) para valores altos de progresso da reação. A reação 6 também sofre este tipo de inversão. Isto permitiria a formação de carbono em baixas conversões de CH_4 . Hou e Hughes (2001) (HOU, 2000), entretanto, não observaram a formação de carbono sólido.

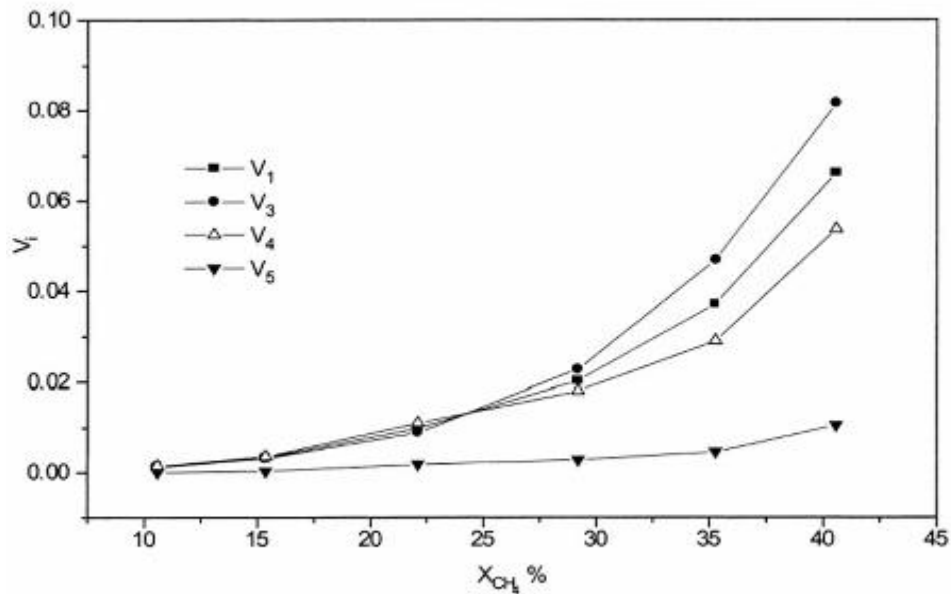


Figura 7 - Distribuição da razão termodinâmica V_i para as reações (1), (3), (4) e (5) com o avanço da reação representado pela conversão de metano (HOU, 2000)

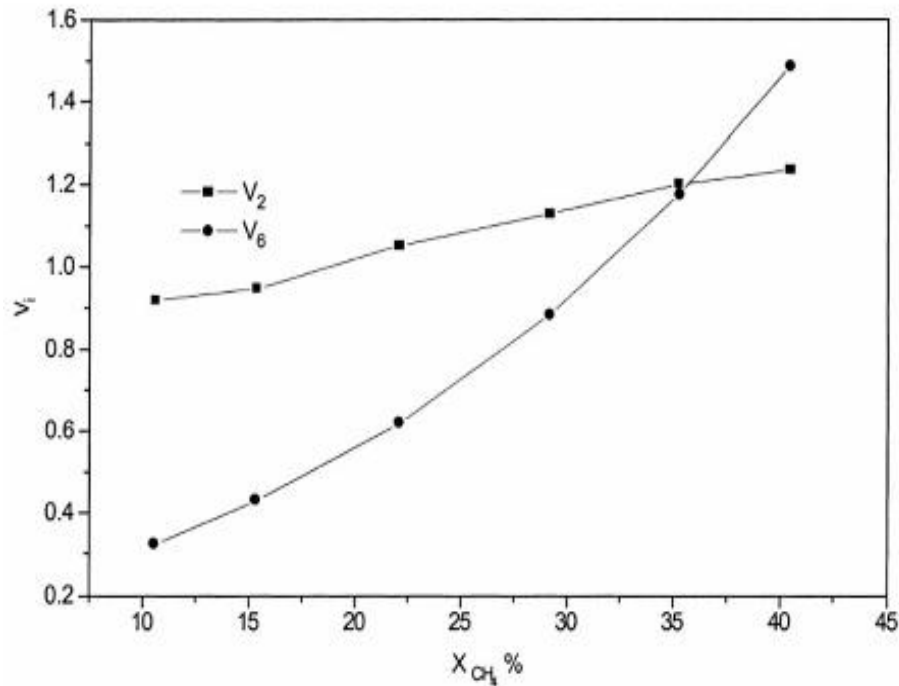


Figura 8 - Distribuição da razão termodinâmica V_i para as reações (2) e (6) com o avanço da reação representado pela conversão de metano (HOU, 2000) .

Para as reações (7) a (11), os autores obtiveram grandes valores positivos, o que confirma que a formação do carbono é improvável a partir destas reações, seja devido à baixa velocidade destas reações ou a alta velocidade da hidrogenação do carbono pela reação (6). Os autores concluíram que as reações (4) a (11) são menos importantes e que a geração de um mecanismo baseado nas reações (1), (2) e (3) é suficiente para captar os aspectos principais da reforma a vapor. Este mecanismo, bastante reduzido, é repetido aqui:



A reação (1) representa a reforma do metano propriamente dita (*methane steam reforming*–SRM), que é fortemente endotérmica, esta favorece a conversão de metano em altas temperaturas e é catalisada por Ni suportado em Al_2O_3 .

A reação (2) denomina-se a reação de deslocamento água gás (*water-gas shift reaction*–WGSR). Esta é a grande responsável pela conversão de CO (AMADEO, 1995). Pelo fato de ser

moderadamente exotérmica, a sua constante de equilíbrio decresce com a temperatura, e alta conversão é favorecida pelas baixas temperaturas. Assim, sob condições adiabáticas, a conversão é termodinamicamente limitada, pois à medida que a reação procede, o calor de reação aumenta a temperatura deslocando o equilíbrio para a esquerda.

Níveis típicos de monóxido de carbono atingidos na saída de um reator adiabático com catalisador de cromo suportado em substrato de ferro são da faixa de 2 a 4% e devido a sua alta temperatura de operação ($370 - 400^{\circ}\text{C}$), o catalisador é conhecido como reator de deslocamento de alta temperatura *HTS* (*high temperature shift*). A limitação do equilíbrio termodinâmico na reação é reduzida utilizando dois ou mais leitos de catalisadores, com leitos intermediários de resfriamento e remoção de dióxido de carbono entre os estágios. O segundo leito, com catalisador a base de cobre ou zinco suportado em alumina ou sílica, opera na menor temperatura de entrada possível, o que resulta em concentrações de monóxido de carbono na saída da ordem de 0,1 a 0,3%. Este segundo reator é conhecido como reator de deslocamento de baixa temperatura *LTS* (*low temperature shift*) (TWIGG, 1989).

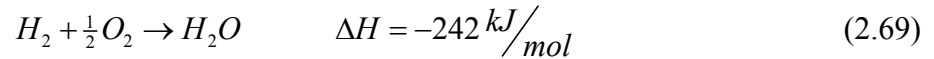
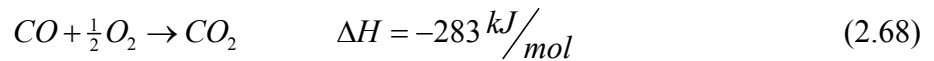
Alguns estudos da reação de deslocamento água-gás (ISMAGILOV, 2000 e UTAKA, 1999) sobre catalisadores de *Cu*, suportados em diferentes óxidos misturados ($\text{MO}_x\text{-MO}_y$), com pequenas quantidades de O_2 , demonstraram que a altas temperaturas, ocorria consumo H_2 devido à inversão da reação. A adição de pequenas quantidades (2%) de O_2 promove uma remoção maior de *CO* especialmente a 150°C . Especificamente, o catalisador de $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ demonstrou uma excelente atividade, onde a remoção de *CO* ocorre de forma efetiva na presença de altas concentrações de H_2 a 250°C e é maior a temperaturas menores.

A reação (3) é a reação de metanação (*methanation*). A reação é fortemente exotérmica e, portanto, a conversão de metano é favorecida em altas temperaturas. A ocorrência desta reação na direção dos produtos resulta em perda de hidrogênio e produção de metano. O metano se comporta como gás inerte, ou diluente, dentro da célula, podendo ser aproveitado posteriormente como combustível ou ser novamente reformado (PETTERSSON, 2001).

2.6.2 Oxidação preferencial

Uma solução comum para a redução ainda maior da concentração de *CO* nos gases reformados, além da reação de deslocamento água-gás, é a oxidação preferencial catalítica do

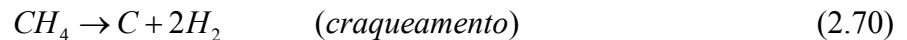
CO. A oxidação preferencial, chamada também de oxidação seletiva, pode ser atingida com o uso de um catalisador adequado e baixas temperaturas. Uma pequena quantidade de oxigênio é adicionada no fluxo de gás combustível, o que leva às reações (2.68) e (2.69).



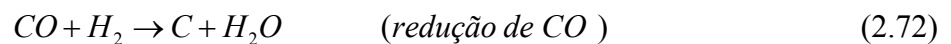
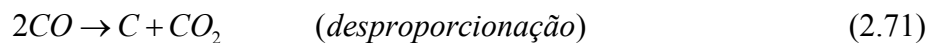
O calor, produto das reações exotérmicas, deve ser removido para manter uma temperatura baixa. Platina é um catalisador ativo para a oxidação do CO e apresenta maior seletividade para a absorção e oxidação do CO quando comparada com a oxidação do H₂. No entanto, uma perda de hidrogênio sempre ocorre e como consequência, existe uma queda na eficiência do sistema. Alguns autores afirmam que quando 100% da conversão do CO é atingida, aproximadamente 20% do hidrogênio é perdido (PETTERSSON, 2001). A oxidação do CO procede efetivamente sobre catalisadores de metais preciosos somente em uma estreita faixa de temperatura, o que faz com que, em muitas ocasiões, seja difícil controlar a temperatura do reator, devido à grande natureza calórica da reação.

2.6.3 Formação de coque

O processamento dos hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados pode levar à formação de carbono sólido. A forma mais simples de formação do carbono é pela decomposição,



Na presença do vapor de água, e em particular com menos vapor de água do que a quantidade estequiométrica, outras reações de formação de carbono tornam-se possíveis, como a desproporcionamento e a redução do monóxido de carbono,



Quando o metano ou as naftas são reformadas, a formação do carbono pode ser evitada fornecendo uma mistura reagente com razão molar vapor de água:hidrocarboneto maior que certa

razão molar mínima, que varia com a pressão e a temperatura (HANAMURA, 1999). Existe uma forte tendência dos hidrocarbonetos com maior número de carbonos na molécula em formar carbono sólido, devido ao fato de que na pirólise os produtos intermediários iniciais facilmente formados polimerizam e depositam-se como cadeias com elevado número de átomos de carbono (coque). O catalisador também atua de forma decisiva na formação de depósito de carbono.

2.7 EFICIÊNCIAS TERMODINÂMICAS

A eficiência no processo de reforma depende das variáveis que são consideradas. Além do combustível consumido na reforma e da energia necessária para fornecer o vapor de água, a reação global é endotérmica, e, portanto, energia deve ser fornecida para que a reação se sustente. O processo pode queimar um combustível secundário, uma fração do combustível primário, combustível residual que fica nos produtos reformados ou todos estes junto com parte do hidrogênio produzido. Esta última opção é geralmente adotada nas aplicações, para recuperar energia térmica que de outra forma seria desperdiçada.

De acordo com a escolha de configuração para o sistema, podem-se adotar três definições diferentes para a eficiência, conforme mostrado na Figura 9 e na Tabela 6.

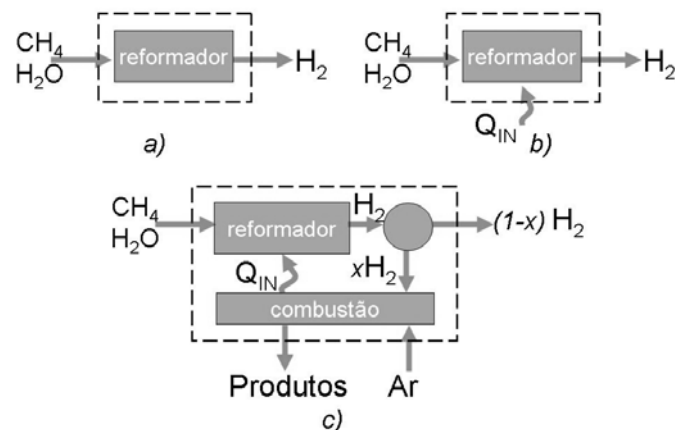


Figura 9 - Diferentes configurações para o reformador mostrando as formas de aproveitamento de energia térmica.

Tabela 6 - Definições de eficiência térmica das diferentes configurações para o reformador e valores calculados para reforma completa em uma razão molar vapor de água:metano de 2 com reagentes e produtos a 298 K e 1 atm. Fonte (LUTZ, 2003).

Definição	Descrição	Esquema	Fórmula	Eficiência (%)
1	Desconsiderando Q_{in}	(a)	$\eta_1 = \frac{n_{H_2} HV_{H_2}}{HV_F}$	121
2	Q_{in} fornecido externamente	(b)	$\eta_2 = \frac{n_{H_2} HV_{H_2}}{HV_F + Q_{in}}$	92
3	Q_{in} fornecido do reformado	(c)	$\eta_3 = \frac{n_{H_2} HV_{H_2} - Q_{in}}{HV_F}$	89

Na Tabela 6, n_{H_2} é o número de moles de hidrogênio produzido por mol de combustível e HV_k é o poder calorífico inferior por mol da espécie k . A primeira definição (a), despreza o calor que entra no sistema vindo da fonte externa, na segunda (b), este calor provindo de uma fonte externa é levado em conta e na terceira (c) este calor é obtido do mesmo produto da reforma, e, portanto, é interno ao sistema. Existem agora duas formas de obter o valor do número de moles de hidrogênio. A primeira considera que a reação de reforma se completa estequiometricamente. Esta eficiência serve como limite superior da eficiência térmica, e é independente da temperatura ou de outras influências das reações químicas. A segunda forma consiste em utilizar o número de moles de hidrogênio da análise de equilíbrio, o que leva a uma dependência da eficiência com a temperatura, a pressão e a razão molar vapor de água:combustível.

Na Tabela 6, mostra-se os valores calculados, considerando que a reação de reforma se completa estequiometricamente, em uma razão molar vapor de água:metano de 2 com reagentes e produtos a 298 K e 1 atm (LUTZ, 2003). Observa-se que mesmo nesta situação idealizada, os três valores de eficiência são bastante diferentes, e podem levar a comparações e conclusões errôneas na análise de trabalhos publicados por diferentes autores.

A seguir, apresenta-se uma revisão da literatura relacionada a técnicas de reforma e reformadores a vapor.

2.8 REFORMADORES DE METANO

Um reformador primário industrial consiste essencialmente em duas seções: a fornalha contendo os tubos carregados com o catalisador e a secção convectiva. A reação de reforma a vapor comumente se realiza a pressões acima de 35 bar e temperaturas de 800°C ou maiores (TWIGG, 1989) e razão molar vapor de água:metano da ordem de 2,5:1 a 4,1:1 (OKLANY, 1997). As fornalhas podem ser “*top-fire*”, “*wall-fire*” ou “*side fire*”, e no caso de plantas de hidrogênio pequenas, também pode ser “*bottom-fire*”. O comprimento total dos tubos do reformador é usualmente na faixa de 7,5 a 12 m, com um diâmetro entre 7 e 13 cm. O número de tubos é da ordem de 650 (TWIGG, 1989). Sob estas condições, a conversão do metano é de aproximadamente 80%, onde as limitações são resultado de restrições de equilíbrio (OKLANY, 1997). A produção de reformadores para satisfazer necessidades energéticas através de geração local distribuída, incluindo doméstica e comercial, com células a combustível ainda não está plenamente desenvolvida. Algumas empresas, principalmente do Japão e EUA, produzem os reformadores em série, mas nem sempre seu objetivo final é a célula a combustível. No Brasil, embora existam trabalhos relacionados com o processo de reforma, propriedades catalíticas e processos de purificação (BATISTA, 2003; BATISTA, 2004; BATISTA, 2005; SOARES, 2003; XIU, 2002), os trabalhos referentes à fabricação e teste de reformadores de porte pequeno apresentam pouco desenvolvimento.

O suporte do catalisador deve idealmente permitir operação em altas temperaturas e pressões, deve dispersar os cristais do níquel e permitir o acesso das espécies reagentes, a atividade do níquel deve permanecer por tempo indeterminado, e não deve ser catalisador de reações indesejáveis. Boas propriedades físicas podem ser obtidas usando um suporte simples de α -alumina que é calcinada em temperaturas da ordem de 1500°C. A presença da sílica é desejável para melhorar a resistência do suporte, mas como é volátil a altas temperaturas na presença de vapor de água, apenas uma pequena quantidade pode ser usada. Magnésio pode também ser usado em pequenas quantidades, pois sob certas condições, ele pode debilitar significativamente o catalisador (TWIGG, 1989).

A seguir revisa-se os trabalhos tratando de suportes e catalisadores para reatores de reforma a vapor.

2.8.1 Experimentos com catalisadores para a reforma a vapor.

Dois trabalhos publicados recentemente mostram os tipos de catalisadores sendo testados na atualidade para a reforma a vapor de metano.

Rostrup-Nielsen e Hansen (ROSTRUP et al, 1993) estudaram a reforma de metano em catalisadores de níquel e metais nobres suportados em MgO na faixa de temperatura de 550-650 °C, pressão atmosférica e razão molar vapor de água:metano de 4:1 e os resultados mostraram a seguinte ordem de atividade: Ru, Rh > Ir > Ni, Pt, Pd. A atividade do Ru e do Rh são muito próximas, mas o custo do Ru é significativamente menor e pode trabalhar a baixa razão vapor de água:metano sem deposição de carbono grafite. Reportou-se que um catalisador de 1% de Ru em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ foi testado para a reforma a vapor do metano na faixa de temperaturas de 600 a 900°C com razão de vapor de água:metano de 1:2. Durante 10 dias de operação a atividade do catalisador foi estável sem deposição de carbono nem mudanças nas propriedades mecânicas do catalisador. Catalisadores de Ru (ou Ni, Pt, Rh) suportados em monolitos porosos de alumina e óxido de manganês foram recentemente desenvolvidos. No entanto, existem dados limitados com relação à reforma a vapor do metano sobre catalisador de Ru (ROSTRUP et al, 1993). Para catalisadores de Ru suportado em MgO, a ordem de reação encontrada foi de 0,3 em relação ao vapor de água e próximo de 1 em relação ao metano em temperaturas na faixa de 550 a 650°C e pressão atmosférica. Outros catalisadores contendo metais alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras sobre monolitos também têm sido estudados por esses autores (BERMAN, 2004).

Matsumara (2003) mostra que o óxido de zircônio é um suporte efetivo para o níquel, favorecendo a reação em temperaturas de 500°C, devido à sua capacidade de absorver água a esta temperatura. A reforma sobre diferentes catalisadores (alumina, sílica, zircônio), separando os reagentes (metano e água) é realizada. Nos seus experimentos, a taxa de reação do metano em ausência de vapor de água foi significativamente mais baixa do que aquela observada no processo da reforma de vapor. Isto sugere que a presença de vapor de água, que pode oxidar a superfície do níquel, acelera a decomposição de metano em hidrogênio. A zircônia, como suporte à acumulação de água, favorece a formação de grupos de hidroxila, e provavelmente, é esta a razão pela qual a zircônia é tomada como um suporte efetivo do níquel na reforma a vapor a 500°C.

2.8.2 Modelos para a simulação numérica de reatores de reforma.

Dois trabalhos publicados recentemente mostram o estado da arte na modelagem da reforma a vapor. Hoang e Chan (2004) desenvolveram um modelo bidimensional para simular o comportamento de conversão de um reformador autotérmico, considerando aspectos da cinética química e de transferência de calor e massa. Os autores argumentam que o reformador de hidrogênio através da reforma a vapor se torna grande e pesado devido à fonte externa de calor necessária para a reação exotérmica. Eles demonstraram que o comportamento do reformador autotérmico (*ATR*) depende da razão molar ar-combustível, da razão molar água-combustível e da velocidade espacial da mistura de alimentação. As baixas temperaturas da *ATR* favorecem a reação *WGS* (AMADEO, 1995). Na modelagem do problema, os autores consideram as equações de oxidação do metano, *WGS* e metanação e desprezam as reações relacionadas com deposição e gaseificação de carbono. Como espécies reagentes, são consideradas CH_4 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO e como diluente o N_2 . Para as taxas de reação, adotam um modelo de Langmuir-Hinshelwood e a cinética proposta por Xu e Froment (a 1998). O reator de Hoang e Chan (2004) consiste em um cilindro de 60 mm de diâmetro e 350 mm de comprimento, preenchido com catalisador de níquel em alumina em forma esférica com diâmetro de 1,75 mm e 9,8% de metal ativo. Os autores modelam a resistência da difusão de massa no interior das partículas do suporte através de constantes (< 1) multiplicando as taxas de reação homogêneas na partícula do catalisador. Isto equivale a considerar a efetividade do catalisador como constante ao longo do leito e para as condições de processamento. O modelo é resolvido através do método de diferenças finitas.

Hoang et al (2005) propõem um modelo no qual é analisada experimentalmente a cinética da reforma a vapor sobre o catalisador de sulfeto de níquel suportado em γ -alumina em um reator de leito compactado. Os autores aplicam um modelo bidimensional do reformador de leito fixo catalítico para a transferência de calor e massa com reação catalítica. A queda de pressão e a transferência de calor por radiação foram desprezadas. Novamente, a resistência a difusão no interior das partículas catalíticas é tratada como constante. O reformador é um tubo de diâmetro interno de 10 mm e comprimento total de 400 mm dividido em três zonas que incluem: zona de preaquecimento de 100 mm, zona de reação de 150 mm e zona de resfriamento de 150 mm. Utilizaram 8,98 g de catalisador comercial *NI-0309S* (conteúdo de 9,8% níquel e área superficial de $155 \text{ m}^2/\text{g}$) operando na pressão de 1,5 bar, faixa de temperatura de 773 a 1073 K, e razão

molar vapor de água:metano de 2 a 5. Foram desprezados os efeitos de desativação. Variáveis como temperatura, razão molar e tempo de residência (diferentes vazões molares de CH_4 na mesma carga de catalisador ou, diferentes massas de catalisador por vazão molar de entrada de CH_4) foram testadas. Dados experimentais de geração de H_2 atingem valores de até 3 moles por mol de CH_4 de acordo com os autores, muito próximos aos valores da análise de equilíbrio. No entanto, para a análise da eficiência térmica global, os autores utilizam somente a variação dos valores de entalpia entre os produtos e os reagentes, sem considerar a energia necessária para atingir os níveis térmicos necessários para a realização da reação nas condições de produção especificadas. Depois da análise dos dados experimentais, eles concluem que um desempenho ótimo é obtido entre as temperaturas de 973 e 1073 K e razões molares vapor de água:metano entre 3 e 4. Em relação ao tempo de residência, foi constatado que numa temperatura fixa, a conversão total de CH_4 eleva-se com o aumento do tempo de residência, porém, observa-se que quando este atinge um valor determinado (3 kg_{cat}/mol para 1073 K), a conversão não aumenta mais, atingindo um valor estável. Esta situação se deve ao fato de que o processo de reforma alcança o equilíbrio acima destas condições de tempo de residência. Conclui-se que para um tempo de residência alto, não é necessária uma temperatura de reforma alta, e para as condições experimentais de Hoang et al (2005), valores inferiores a 1073 K são recomendados. Os autores concluíram que o catalisador de sulfeto de níquel suportado em γ -alumina é mais ativo que o catalisador de níquel metálico (HOANG, 2004), já que se observou que as energias de ativação são menores que as achadas por Xu e Froment (a 1989) para o catalisador normal. Observa-se que as constantes cinéticas utilizadas neste trabalho são diferentes daquelas usadas por Hoang e Chan (2004) em muitas ordens de magnitude. Este aspecto será explorado no capítulo 5.

2.8.3 Experimentos de integração de reformador com célula combustível.

Uma publicação recente mostra o estado da arte em desenvolvimento e integração de reformadores de pequeno porte para processamento de combustíveis para células a combustível.

Um reformador multi-combustível, para ser utilizado com gás natural, propano e butano, combinado com uma célula a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC) e os dispositivos periféricos e de controle, foi desenvolvido e analisado por Mathiak et al (2004). O sistema foi equipado com um reator de pré-reforma, um reformador primário, um reator de WGSR, um gerador de vapor, um trocador de calor interno, um queimador externo e um reator de oxidação preferencial (PROX) como etapa de purificação. A célula a combustível tinha uma

saída de aproximadamente 1 kW de potência elétrica e o reformador foi projetado para entregar um fluxo de energia térmica de hidrogênio na saída entre 0,5 kW e 2,5 kW. A Figura 10 mostra uma vista frontal do reformador que, estima-se, possui cerca de 350 mm de diâmetro e 500 mm de altura.

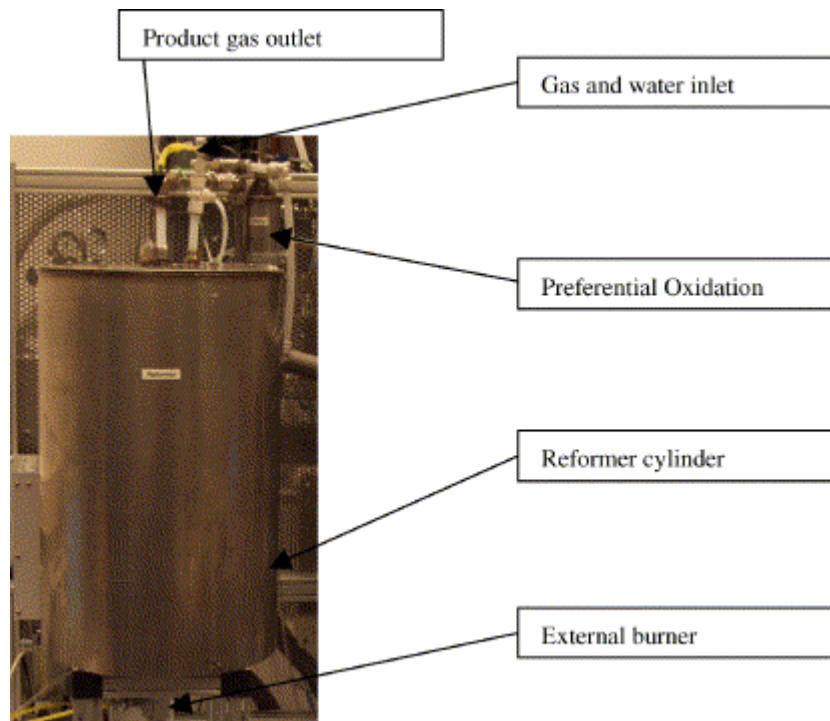


Figura 10 - Reformador a vapor de 2.5 kW com processo de purificação PROX separado (MATHIAK, 2004).

O reformador a vapor operou com eficiência térmica global de até 75% em base seca, muito maior do que reformadores com os outros processos de reforma, como autotérmica (ATR) e oxidação parcial (POX). Depois de adicionar a água líquida ao fluxo de metano, evaporá-la e pré-aquecer a mistura, a reação se realiza sobre catalisador de níquel a 800°C para formar o gás síntese. Este gás passa através das duas etapas da WGSR (*HT shift* a 400°C e *LT shift* a 200°C), onde atinge concentrações de *CO* menores que 1% e finalmente a etapa de purificação reduz a concentração de *CO* para valores inferiores a 50 ppm. O desenvolvimento do sistema do processador de combustível foi realizado com subunidades de baixo custo, que incorporam componentes padrões, com o objetivo de obter um sistema modular, compacto e de baixo custo. Vários destes reformadores podem ser combinados para atingir altas demandas de energia. O custo de energia para o processador é estimado em 350 US\$/kW. Testes realizados com o reformador separado da célula apresentaram uma grande estabilidade de operação na faixa de 20% da carga parcial da potência avaliada. Uma alta eficiência da ordem de 77% em carga

completa e com alta qualidade do gás produzido com menos que 50 ppm de CO em todos os pontos de operação em regime permanente foram registradas. A célula a combustível escolhida reúne os requerimentos típicos para uma aplicação de fornecimento de energia residencial, como baixa pressão, baixa razão de ar:combustível, e umidificação interna do ar do cátodo. A PEMFC foi testada com diferentes gases, onde hidrogênio puro foi usado inicialmente para obter dados de referência. Eficiência interna da célula de 56,9% a 705 W de potência de saída foi registrada neste funcionamento da PEMFC com hidrogênio engarrafado. Na Figura 11, apresenta-se o sistema de reforma acoplado à célula a combustível.

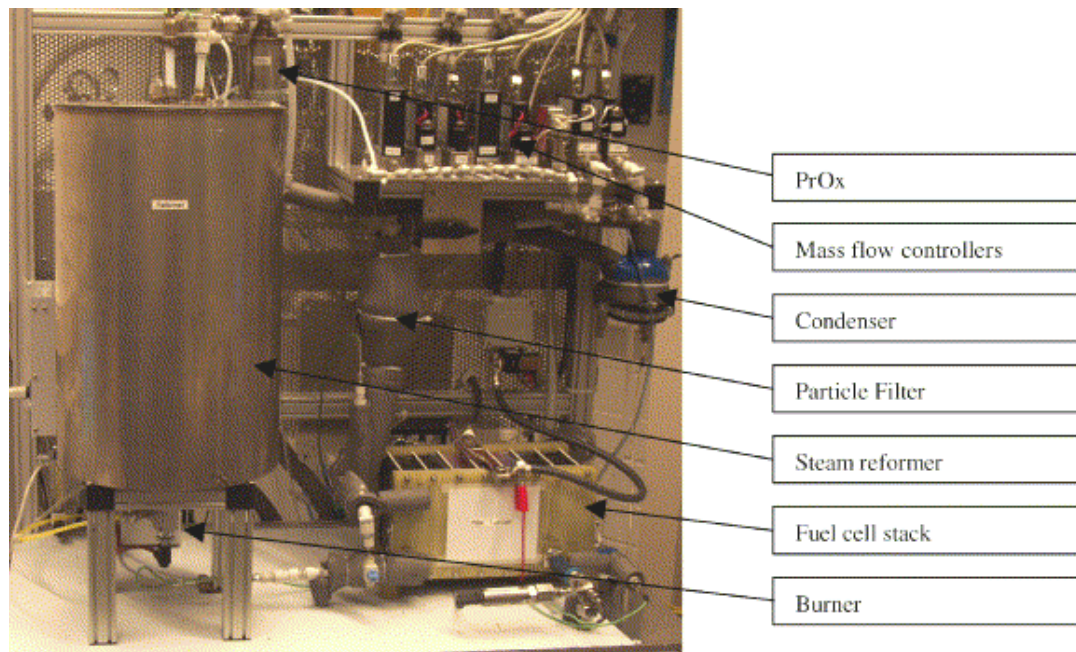


Figura 11 - Sistema de reformador a vapor de 2.5 kW acoplado com uma FC (MATHIAK, 2004).

A célula a combustível acoplada ao reformador a vapor resultou em eficiência térmica global equivalente à operação com hidrogênio engarrafado. Observou-se que o desempenho do reator de PROX limita o comportamento dinâmico do sistema completo. Os autores apontam que a recirculação de gases de saída anódicos que contêm hidrogênio residual e metano não reformado através do queimador aumentará a eficiência global significativamente. Os principais problemas no desenvolvimento de um sistema de reforma e PEMFC têm origem na eficiência, confiabilidade, durabilidade, tamanho, volume, e o investimento em custo e tempo. É difundida a idéia que um dos pontos tecnológicos mais fracos na utilização de combustíveis primários fósseis ou obtidos de biomassa na geração de eletricidade em células a combustível PEM é a geração e o tratamento de hidrogênio em um sistema de reforma.

2.9 SISTEMAS EM FASE INICIAL DE DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.

Os estudos relatados acima baseiam-se em tecnologias relativamente padrão no desenvolvimento e análise de subsistemas para o processador de combustíveis por reforma a vapor. Algumas tecnologias alternativas estão, no entanto, sendo desenvolvidas e são foco de pesquisas na atualidade. Entre estas, revisa-se os reatores com membrana de separação e os mini e micro reatores catalíticos autotérmicos.

2.9.1 Experimentos com reatores com membrana de separação de hidrogênio.

Uma possível forma de liberar a operação de reforma das restrições impostas pelo equilíbrio termodinâmico estabelecido para as concentrações de entrada e com isso aumentar a conversão de metano consiste em realizar a reação de reforma em paralelo com uma membrana seletiva que permite a permeação do hidrogênio para fora da secção de reforma. A vantagem da remoção de hidrogênio fica explícita pela pressão parcial do hidrogênio elevada à terceira potência na constante de equilíbrio, equação (2.73).

$$K_{SRM} = \frac{p(CO)p(H_2)^3}{p(CH_4)p(H_2O)} \quad (2.73)$$

Com a redução de $p(H_2)$, o equilíbrio químico é deslocado na direção de maior conversão de reagentes (OKLANY, 1997). A operação adequada de reatores com membranas de paládio requer alta atividade no catalisador com baixas temperaturas de reação (MATSUMARA, 2003). O paládio ou as ligas de paládio têm boa permeabilidade ao hidrogênio com 100% permiseletividade, ou seja, a propriedade de permitir a permeação de determinada espécie química.

A reação de reforma a vapor do metano em um reator de membrana $Pd/23\%Ag$ em temperatura de 350° a 500°C e pressões de 0,6 a 1 MPa, foi estudada por Jørgensen et al (1995). O autor estabelece critérios para operação livre de formação de carbono sólido e discute os limites operacionais para a razão vapor de água:metano onde uma elevada razão favorece o processo. Como a taxa de reação catalítica da reação de reforma é rápida comparada à taxa de remoção do hidrogênio através de uma membrana densa de paládio, o gás no reformador de membrana é muito próximo do equilíbrio químico.

Um estudo comparativo entre dois tipos de reatores de membranas é apresentado por Oklany et al (1997), que simulou comparando também reatores de escala laboratorial para a reforma a vapor de metano. O trabalho envolveu um reator de membrana catalítica densa de composição *Pd/Ag* e outro de membrana de micro-poros. A membrana de micro-poros contém uma camada de separação com poros da ordem de nanômetros de diâmetro através dos quais se consegue a separação por difusão em regime de Knudsen. No lado de saída da membrana, vapor de água a diferentes vazões é usado para auxiliar a remoção de hidrogênio por varredura. De forma geral, a primeira foi a que apresentou os melhores comportamentos para os parâmetros pesquisados, os quais incluem: temperatura, pressão, razão de varredura e espessura de membrana. No entanto, o uso de vapor de água como gás de varredura produz uma melhoria no funcionamento da membrana de micro-poros. O efeito de variar a espessura da membrana é fortemente dependente dos valores de permeabilidade para as membranas de *Pd/Ag*. Embora tubos metálicos de *Pd-23% Ag* de 0,1 mm de espessura possam ser utilizados para a separação, o uso de suportes de membranas de metais preciosos é preferido, pelo fato de ser requerido um alto fluxo de hidrogênio, o qual não pode ser obtido com a maioria das membranas densas de metal disponíveis na atualidade.

O uso de membranas proporciona a vantagem de entregar hidrogênio de alta pureza, condição necessária para a maioria das células a combustível. Em contrapartida, a remoção de hidrogênio dos gases de saída da reação cria uma potencialidade para a formação de carbono sólido. Porém, os maiores inconvenientes no uso das membranas densas de paládio em plantas de reforma de grande escala residem na sua disponibilidade e preço do paládio.

2.9.2 Reator catalítico tubular com trocador de calor.

Ismagilov et al. (2000) desenvolveram um reator tubular catalítico trocador de calor (HEX) e multifuncional para combinar reações endotérmicas e exotérmicas. Na parte interna do reator ocorrem as reações, com caráter global exotérmico, de oxidação catalítica do metano com ar, enquanto que na parte externa do reator, ou seja, na região anular, ocorrem as reações catalíticas de reforma a vapor de metano, com caráter global endotérmico. Os catalisadores para a combustão e a reforma a vapor de metano foram sintetizados sobre uma espuma metálica de *Ni-Cr* como material de suporte através da técnica de spray de alumina. Utilizou-se um catalisador de perovskita na superfície externa do tubo e um catalisador de níquel na superfície interna. O reator HEX foi posteriormente colocado axialmente dentro de um tubo de quartzo isolado

catalítica proporciona uma boa transferência de calor para o outro lado da parede, onde a reação endotérmica ocorre. Os autores salientam a importância do método de aplicação com spray de plasma, o qual permite melhorar as propriedades de adesão da camada ativa. Neste caso, características especiais foram obtidas nos materiais de espuma metálica com o processo de aplicação de alumina por meio desta técnica, que embora seja amplamente desenvolvida, apresenta poucas referências na literatura quanto à sua aplicação em catalisadores de reforma de metano. Os resultados mostraram conversões típicas de até 99,9% do metano na zona de combustão e de 50% a 65% na zona de reforma a vapor com uma razão de vapor de água:metano de 1,6 e temperatura na ordem dos 800 K aos 1200 K.

2.9.3 Reator autotérmico por combustão com oscilação de vazão.

Uma alternativa para equalizar a temperatura no reator e aumentar o tempo de residência efetivo no leito catalítico é a oscilação da vazão de reagentes, conforme descrito em Hanamura et al. (1999). Neste processo, a reforma se dá por reforma autotérmico em um reator de espuma cerâmica. A oscilação do escoamento é feita externamente por ação de dois pistões, um colocado em cada lado do reator. O funcionamento do reator mostra a obtenção de uma região central aproximadamente isotérmica, na temperatura de reação requerida. Ainda, a oscilação do fluido aumenta significativamente as taxas internas de difusão e aumenta o tempo de residência das partículas de fluido na região catalítica. Conversões de metano da ordem de 80% foram atingidas.

A revisão bibliográfica mostra a potencialidade do uso de reações catalíticas para favorecer a ocorrência de reações de oxidação e de reforma em baixa temperatura em reatores com um conceito integrado de reator de reforma e fonte de calor. Esta revisão estimulou a realização do trabalho no estudo da reforma a vapor em leito catalítico e no estudo da interação da reforma com uma fonte de calor externa distribuída. A seguir, analisa-se a reforma a vapor de metano do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico.

CAPÍTULO III

3. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DE METANO

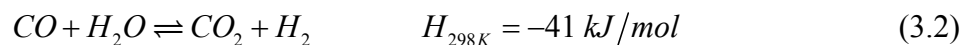
Neste capítulo, apresenta-se a análise termodinâmica da reforma a vapor de metano, que visa determinar as concentrações em equilíbrio dos produtos da reforma como função das condições de temperatura, pressão e razão molar vapor de água:metano, as vazões e taxas de transferência de calor necessárias para realizar o processo de reforma gerando uma quantidade especificada de hidrogênio para uma célula PEM, e as eficiências térmicas do conjunto reformador e célula PEM. Estas variáveis são condições limite de conversão de reagentes e produção de produtos de reforma e definem os limites de eficiência termodinâmica da reforma. Inicialmente, discute-se o equilíbrio químico e a seguir discute-se a estimativa de vazões, taxas de transferência de calor e eficiências térmicas.

3.1 CONDIÇÕES DE REFORMA PARA ANÁLISE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Para a análise de equilíbrio químico, considerou-se que a mistura reagente é formada exclusivamente por CH_4 e H_2O em uma razão molar R definida como a relação entre o número de moles de H_2O e o número de moles de CH_4 na entrada do reator.

Com base na literatura, as espécies químicas selecionadas como produtos foram $C(s)$, CH_4 , CO , CO_2 , H_2 e H_2O . Outras espécies químicas foram adicionadas e verificou-se que as suas concentrações são muito menores que das espécies químicas principais (fração molar menor que 10^{-5}) para todas as condições analisadas, e foram então descartadas.

As principais reações globais são repetidas aqui para mais fácil referência:



Reação (3.1) é a reforma a vapor. Reação (3.2) é a reação de deslocamento água-vapor. Reação (3.3) é a reação de metanação. A análise de equilíbrio foi realizada com reagentes e

produtos a temperatura e pressão constante. A faixa de variação de parâmetros foi escolhida com base em resultados encontrados na literatura (BROWM, 2001 e BERMAN, 2004). As variáveis que definem o equilíbrio químico são a pressão P , a temperatura T , e a razão molar vapor de água:metano R . O equilíbrio químico foi calculado para cada conjunto de valores P , T e R listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de pressão P , temperatura T , e razão molar R vapor de água:metano utilizados.

Variável	Faixa de valores
Pressão, P (atm)	1, 1,2, 2, 4
Razão molar vapor de água:metano, R (adm.)	1, 1,5, 2, 4, 6, 10
Temperatura, T ($^{\circ}\text{C}$)	400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900

A faixa de pressão selecionada para análise, embora seja menor que as pressões utilizadas nos reformadores industriais (4 a 10 MPa (BROWM, 2001)), é recomendada como opção de reforma para reformadores de pequeno porte e baixo custo (LIU, 2002). A faixa de temperatura teve como limite inferior a mínima temperatura recomendada para prevenir a formação de carbono sólido (AHMED, 2001). A temperatura superior foi selecionada como aproximadamente a temperatura onde a reação rapidamente atinge equilíbrio (LUTZ, 2003). Os resultados são expressos em unidades de moles da espécie química de interesse por mol de CH_4 nos reagentes. São também apresentados valores em base seca.

O amplo domínio de análise ([4 pressões], [6 razões molares], [11 temperaturas], [6 espécies] = 1584 valores de número de moles, frações de massa e frações molares) permitiu identificar as faixas ótimas de funcionamento do processo do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico.

3.2 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

A solução do problema consiste em encontrar a composição dos produtos que minimiza a energia livre de Gibbs do sistema sob as restrições de temperatura, pressão e número de átomos de cada elemento químico fixos.

Verificou-se no capítulo 2 que a condição de equilíbrio, para uma reação com 4 espécies químicas, é

$$-\Delta G^o = R_u T \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (3.4)$$

onde ΔG^o , para as espécies químicas envolvidas, é uma função somente da temperatura. Encontrar a condição de equilíbrio significa encontrar as pressões parciais p_i que satisfazem a condição de equilíbrio sujeita às restrições.

A solução deste problema pode ser abordada de uma maneira muito eficiente pelo método do potencial dos elementos (REYNOLDS, 1995) ou outros (FACT, 2005). Neste método, partindo do critério de equilíbrio estabelecido no capítulo dois e repetido na equação (3.5),

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (3.5)$$

onde $G = \sum_{i=1}^k N_i \hat{g}_i$, N_i é número de moles da espécie química i , \hat{g}_i é o potencial químico da espécie química i , ou energia livre de Gibbs por mol e k é número total de espécies químicas. Substituindo a definição dentro do critério de equilíbrio tem-se

$$d \left(\sum_{i=1}^k N_i \hat{g}_i \right) = 0 \quad (3.6)$$

Aplicando a derivada nos termos do somatório e notando que $d\hat{g}_i = 0$ em pressão e temperatura constante, o critério de equilíbrio torna-se

$$\sum_{i=1}^k \hat{g}_i dN_i = 0 \quad (3.7)$$

Para uma mistura contendo J número de átomos e k número de espécies químicas, pode-se mostrar que a minimização de G usando J multiplicadores de Lagrange, λ_j , que recebem o nome de potencial dos elementos, resulta na equação (3.8) (BORMAN, RAGLAND, 1998)

$$X_i = \frac{\exp\left(-\frac{\hat{g}_i^o}{RT} + \sum_j \lambda_j \tilde{n}_{ji}\right)}{p/p_o} \quad (3.8)$$

onde n_{ji} é o número de átomos j na espécie química i e X_i é a fração molar de equilíbrio da espécie química i na mistura.

Este método é bastante eficiente computacionalmente e encontra-se implementado no programa STANJAN 4.0. Neste, encontra-se o estado de equilíbrio para um sistema consistente em uma ou mais fases. A fase gasosa é tratada como uma mistura de gases ideais, e a fase condensada é tratada como uma solução ideal. O calor específico é dependente da temperatura. O método do potencial dos elementos se usa para encontrar o estado da função mínima de Gibbs para o sistema, sujeito às restrições da população atômica. Usando os multiplicadores de Lagrange se encontra a expressão: $x(j) = \exp\{-g(j) + \sum [L(i) \cdot n(i,j)]\}$, onde $x(j)$ é fração molar na fase, $L(i)$ é o elemento potencial para o átomo i (multiplicador de Lagrange) e representa Gibbs/RT por mol do átomo i em qualquer espécie. As restrições atômicas são: $\sum \{n(i,j) \cdot M(j)\} = A(i)$, onde $A(i)$ é as moles de átomo i presentes, e $n(i,j)$ é o número de átomos i na molécula j . $L(i)$ e as moles totais em cada fase interagem para reunir as restrições. (REYNOLDS, 1995).

Este programa foi utilizado para gerar os resultados apresentados a seguir.

3.3 RESULTADOS E ANÁLISE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

3.3.1 Constantes de equilíbrio das reações de reforma a vapor

Na Figura 14 apresenta-se a variação das constantes de equilíbrio das reações (1) reforma a vapor, (2) deslocamento água-gás e (3) metanação em função da temperatura. Observa-se o comportamento típico de reações endotérmicas para K_1 e K_2 e de reação exotérmica para K_3 . Observa-se também que em temperaturas elevadas o equilíbrio para as reações (1) e (3) favorece fortemente a formação de produtos, ou seja, a formação de H_2 , CO e CO_2 . Entretanto, em alta temperatura a reação (2) favorece a formação de reagentes e desloca o equilíbrio para a formação de CO . Estes comportamentos gerais serão verificados a seguir para cada espécie química de importância no processo.

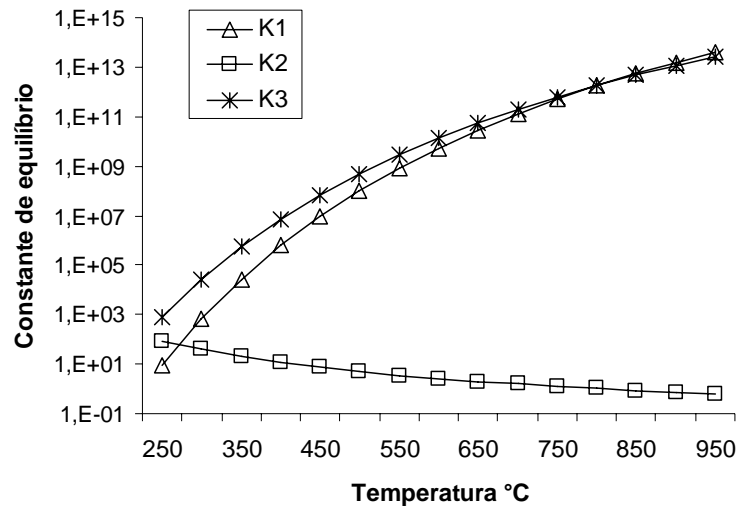


Figura 14 - Constantes de equilíbrio para as reações de reforma a vapor (K_1), deslocamento água-gás (K_2) e metanação (K_3).

Inicia-se analisando a formação de carbono sólido, a fim de limitar os valores adequados de temperatura, pressão e razão molar vapor de água:metano àqueles valores que promovem baixa formação de carbono sólido.

3.3.2 Formação de carbono sólido

Na Figura 15, apresenta-se o número de moles de $C(s)$ nos produtos da reforma em função da temperatura de reforma para (a) diferentes pressões e (b) diferentes razões molares vapor de água:metano. Observa-se que o aumento da pressão reduz a formação de $C(s)$. Porém, para uma pressão de 1,2 atm e para razões molares R vapor de água:metano maiores ou iguais a que 1,5 a presença de $C(s)$ nos produtos é desprezível em toda a faixa de temperatura.

Observa-se que a presença de $C(s)$ foi relatada para condições de pressão atmosférica, temperaturas na ordem dos 600°C e razões molares R iguais a 1,7:1 (TWIGG, 1989) e 1:4 (GALLUCCI, 2003). Em temperaturas entre 500 e 700°C a formação de carbono ocorre na interface entre o cristal de níquel e o suporte, criando uma grande quantidade de fibras de carbono que recobrem o catalisador. A taxa de formação de carbono pode ser **suprimida** substancialmente através da utilização de metais nobres (Rh Ru e Pt). No entanto, o uso destes metais em grande escala industrial não é utilizado pelo seu relativo alto custo (BERMAN, 2004).

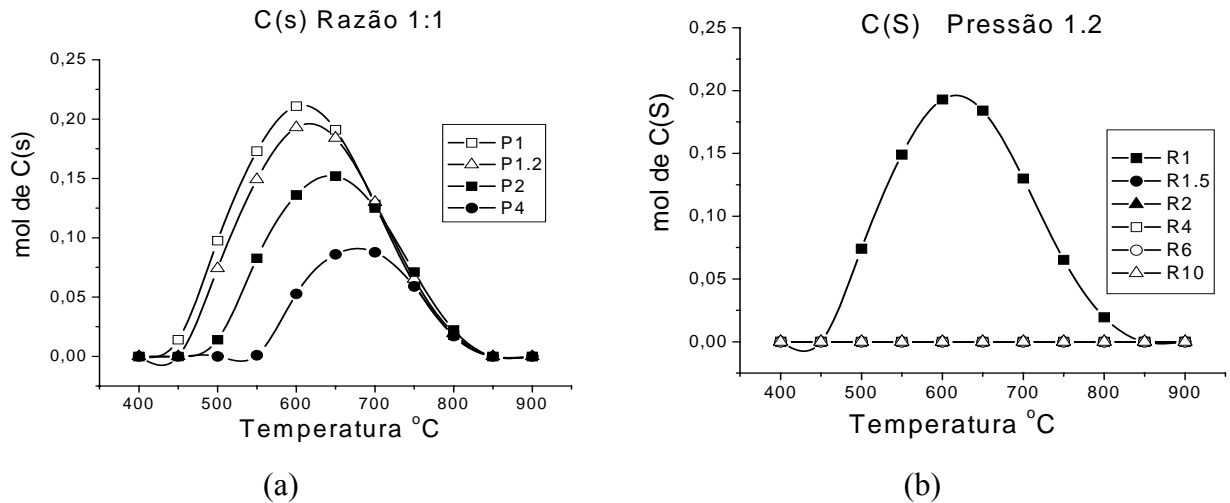


Figura 15 - Número de moles de C(s) nos produtos da reforma por mol de CH_4 de entrada, em função da temperatura de reforma para (a) diferentes pressões e (b) diferente razão molar vapor de água:metano.

Conclui-se que pressões maiores que 1,2 atm e razões molares vapor de água:metano maiores que 1,5 inibem significativamente a formação de carbono sólido.

3.3.3 Efeito da pressão na composição dos produtos

Na Figura 16, apresenta-se a variação do número de moles de hidrogênio em função da temperatura para (a) razão molar vapor de água:metano $R = 1$ e (b) razão molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões. Observa-se que o número de moles de hidrogênio em equilíbrio é uma função principalmente da temperatura. Para $R = 1$, o número de moles de hidrogênio em equilíbrio cresce a partir de 400°C e como função da pressão, sendo que pressões menores implicam em maior número de moles de hidrogênio. Isto é uma consequência do deslocamento do equilíbrio nas reações de reforma a vapor (reação 1) e metanação (reação 3) para os produtos a medida que a pressão é diminuída. Para $R = 10$, a partir de 650°C , praticamente não existe diferença entre os valores calculados a diferentes pressões. Em ambas as razões, verifica-se que as baixas pressões são mais convenientes para a produção de hidrogênio. Ainda, para $R = 10$, verifica-se um ligeiro ponto de máximo entre 550 e 650°C , aproximando-se do máximo estequiométrico da reação de metanação que vale 4 moles de H_2 por mol de CH_4 .

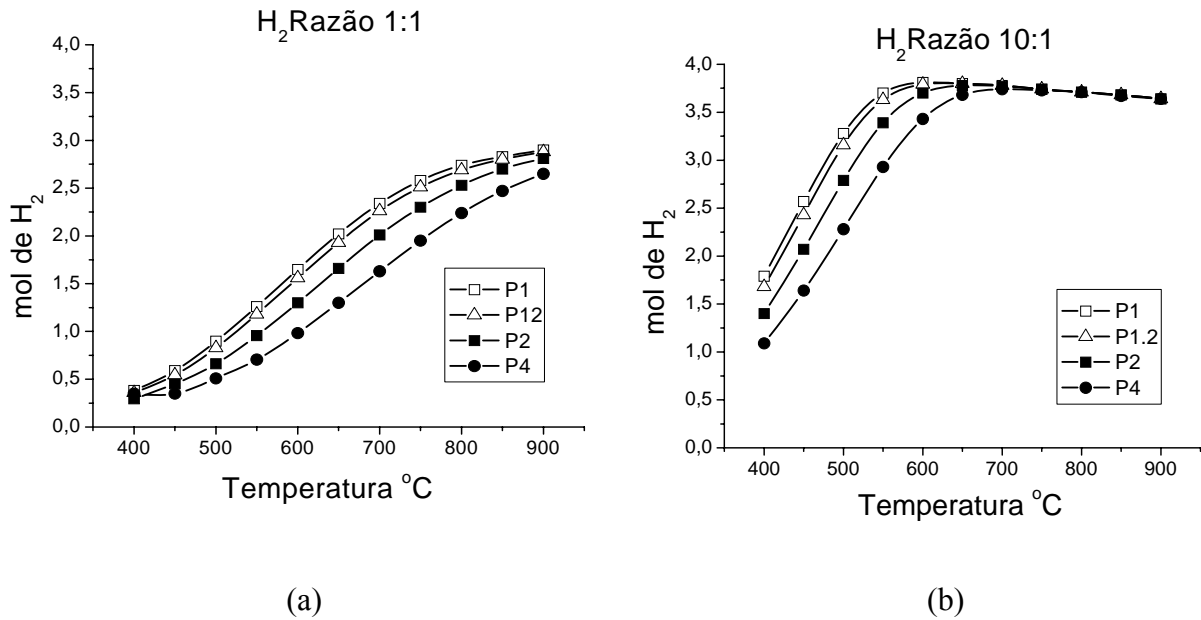


Figura 16 - Número de moles de H_2 nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da temperatura de reforma para (a) razão molar molar vapor de água:metano $R = 1$, e (b) razão molar molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões.

Na Figura 17 apresenta-se a variação do número de moles de monóxido de carbono em função da temperatura em condições de (a) razão molar vapor de água:metano $R = 1$ e (b) razão molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões. Para a razão molar $R = 1$, o número de moles de CO cresce fortemente a partir de 550°C. As pressões mais altas diminuem a produção de CO . Este comportamento é explicado pelo equilíbrio na reação de reforma a vapor (reação 1). Nesta reação, um aumento de pressão desloca o equilíbrio para os reagentes, diminuindo a formação de CO . Para $R = 10$, verifica-se um crescimento menos acentuado do número de moles de CO na saída e verifica-se que é menor a influência da pressão. Na presença de excesso de H_2O , o equilíbrio da reação de deslocamento água-gás desloca-se para os produtos, diminuindo a concentração de CO . Ainda, o excesso de água em relação ao metano diminui a sensibilidade da reação de reforma a vapor à variação de pressão.

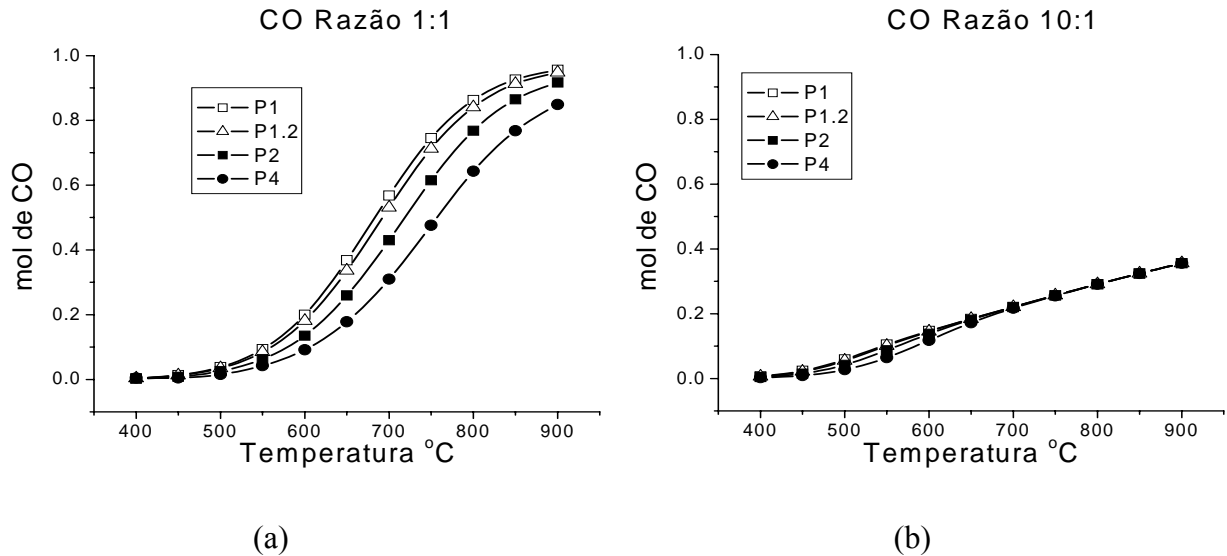


Figura 17 - Número de moles de CO nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da temperatura de reforma para (a) razão molar vapor de água:metano $R = 1$, e (b) razão molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões.

Na Figura 18 apresenta-se a variação do número de moles de metano em função da temperatura em condições de (a) razão molar vapor de água:metano $R = 1$ e (b) razão molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões. Observa-se que em ambas as razões R , o número de moles de metano nos produtos diminui com a temperatura e torna-se maior em pressões maiores. Estes comportamentos são explicados pelo deslocamento do equilíbrio nas reações de reforma a vapor e metanação. Com o aumento da temperatura, o equilíbrio destas reações endotérmicas favorece os produtos, reduzindo o número de moles de metano. Com o aumento da pressão, o equilíbrio nestas reações favorece os reagentes, aumentando o número de moles de metano. Em $R = 10$ e temperaturas maiores que $700^\circ C$, o comportamento torna-se muito pouco sensível à pressão.

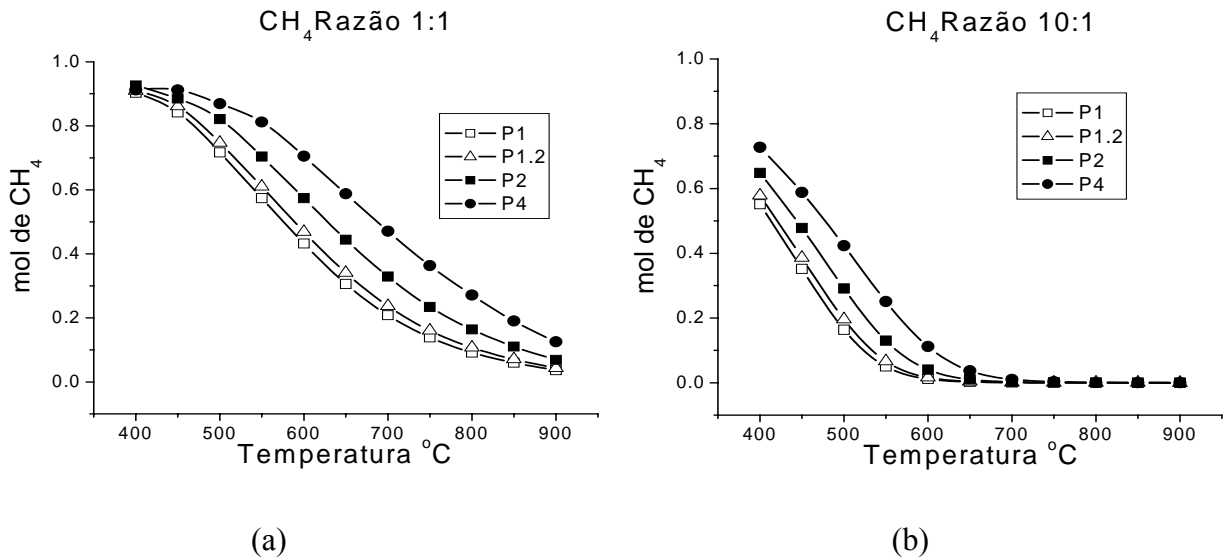


Figura 18 - Número de moles de CH_4 nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da temperatura de reforma para (a) razão molar vapor de água:metano $R = 1$, e (b) razão molar vapor de água:metano $R = 10$, em diferentes pressões.

3.3.4 Efeito da temperatura e da razão molar vapor de água:metano

Na Figura 19 (a), apresenta-se o número de moles de H_2 em equilíbrio em função da temperatura para diferentes valores de razão molar R vapor de água:metano a 1,2 atm. Observa-se que o número de moles de H_2 tende a atingir um patamar constante à medida que a temperatura e a razão molar são elevadas.

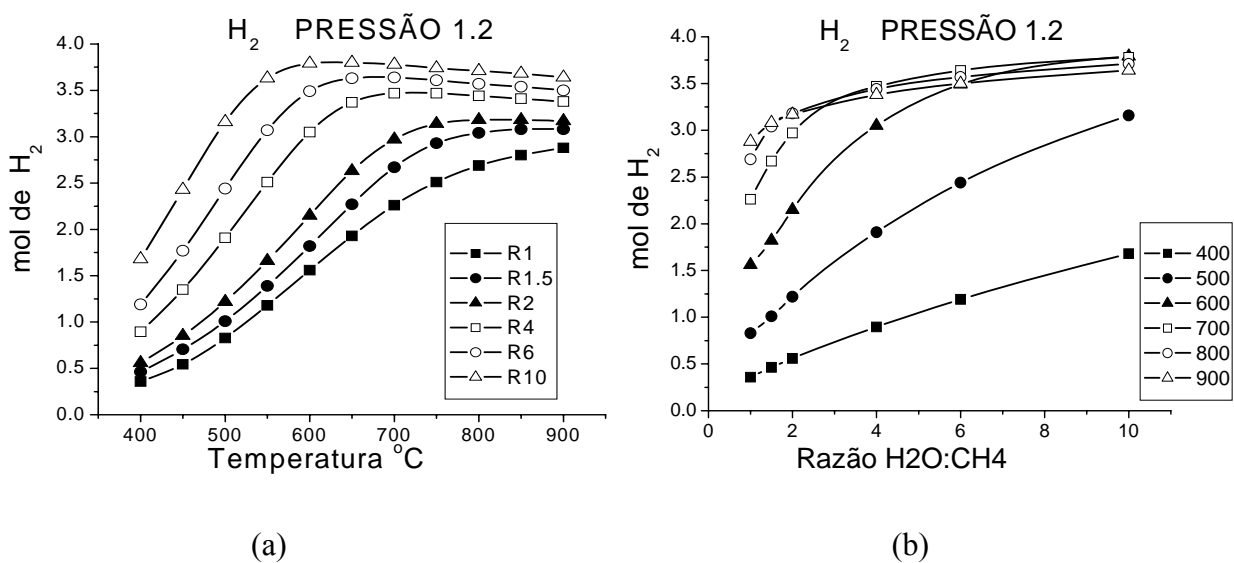


Figura 19 - Número de moles de H_2 nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da (a) temperatura de reforma e (b) razão molar vapor de água:metano, na pressão de 1,2 atm.

Na Figura 19 (b), apresenta-se o número de moles de H_2 em equilíbrio em função da razão molar R vapor de água:metano para diferentes valores de temperatura a 1,2 atm. Observa-se que existe relativamente pouco aumento de número de moles de H_2 para temperaturas acima de 600°C e razões R acima de 4, atingindo valores maiores que 75% do valor estequiométrico.

Na Figura 20, apresenta-se a fração molar de H_2 em base seca nos produtos em função da razão molar R vapor de água:metano para diferentes temperaturas e pressão de 1,2 atm. Observa-se que se atinge 94% do valor estequiométrico (0,8) para temperaturas maiores que 600°C e razões molares vapor de água:metano acima de 4.

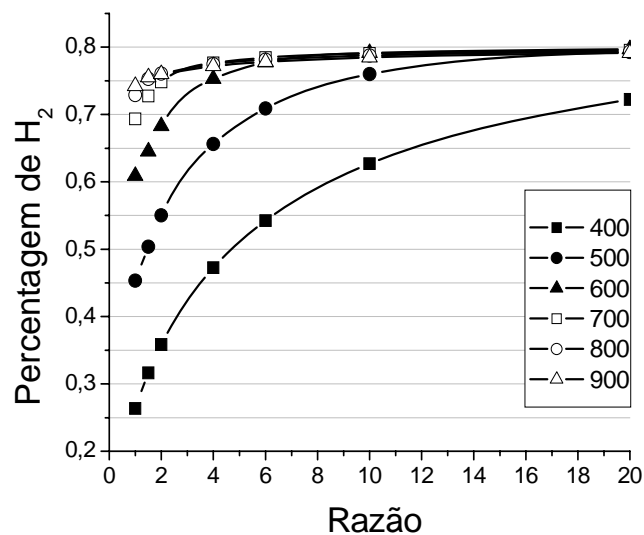


Figura 20 - Fração molar de H_2 em base seca.

Na Figura 21, apresenta-se a variação do número de moles de CO em função da (a) temperatura e (b) razão molar vapor de água:metano para uma pressão constante igual a 1,2 atm. Da temperatura de 600°C para 500°C o número de moles de CO cai de 0,25 a 0,08 moles de CO por mol de CH_4 .

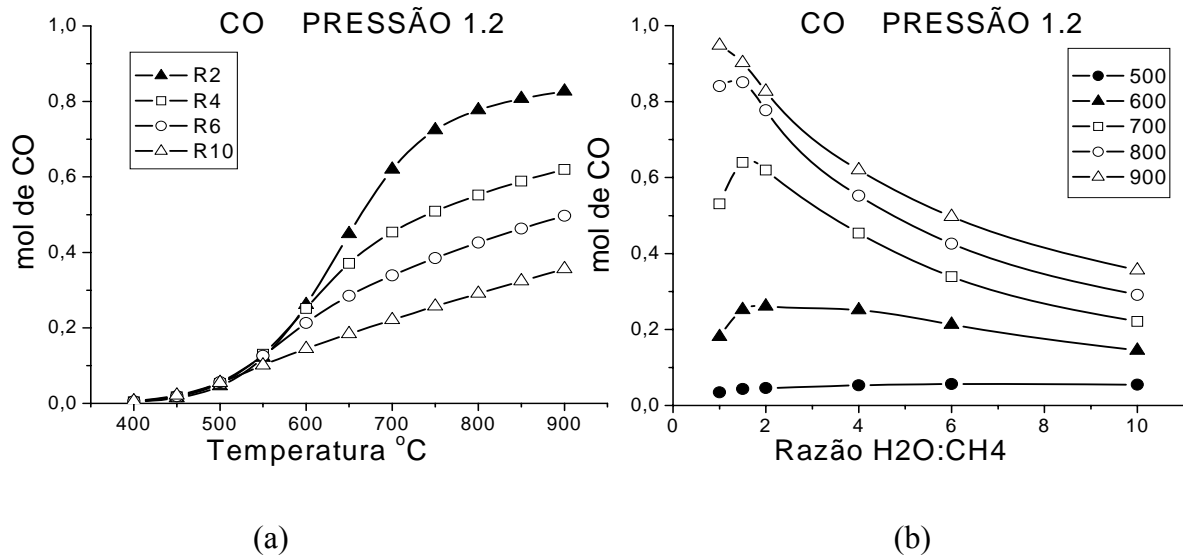


Figura 21 - Número de moles de CO nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da (a) temperatura de reforma e (b) razão molar vapor de água:metano, na pressão de 1,2 atm.

Na Figura 22, mostra-se a fração molar de CO nos produtos reformados em base seca em função da razão molar R vapor de água:metano para diferentes temperaturas. Temperaturas abaixo de $600^{\circ}C$ e razão molar R vapor de água:metano acima de 4 fornecem valores em equilíbrio abaixo de 6%. Valores da ordem de 8% a 10% são obtidos para temperaturas abaixo de $650^{\circ}C$, $700^{\circ}C$ e $850^{\circ}C$ nas razões molares de 2:1, 4:1 e 6:1 respectivamente. Observa-se, então, que processos de purificação para remoção de CO são necessários para a operação com células a combustível PEM.

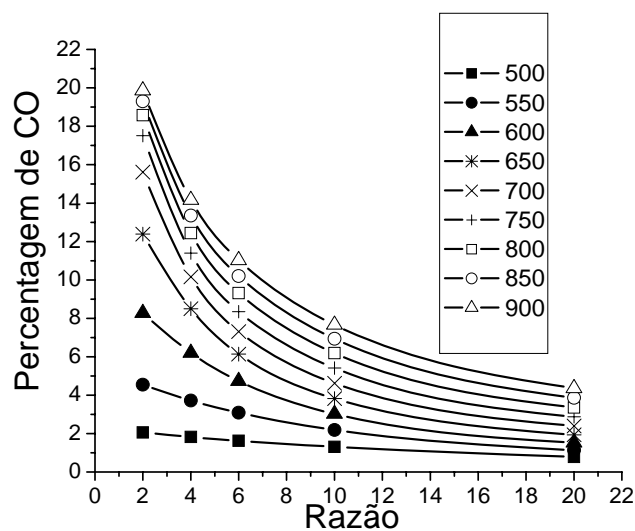


Figura 22 - Fração molar de CO em base seca para uma pressão de 1,2 atm e diferentes temperaturas.

Na Figura 23, apresenta-se a variação do número de moles de CH_4 em função da (a) temperatura e (b) razão molar vapor de água:metano para uma pressão constante igual a 1,2 atm. Observa-se a conversão quase completa de CH_4 para temperaturas acima de 600°C e razão molar vapor de água:metano acima de 10.

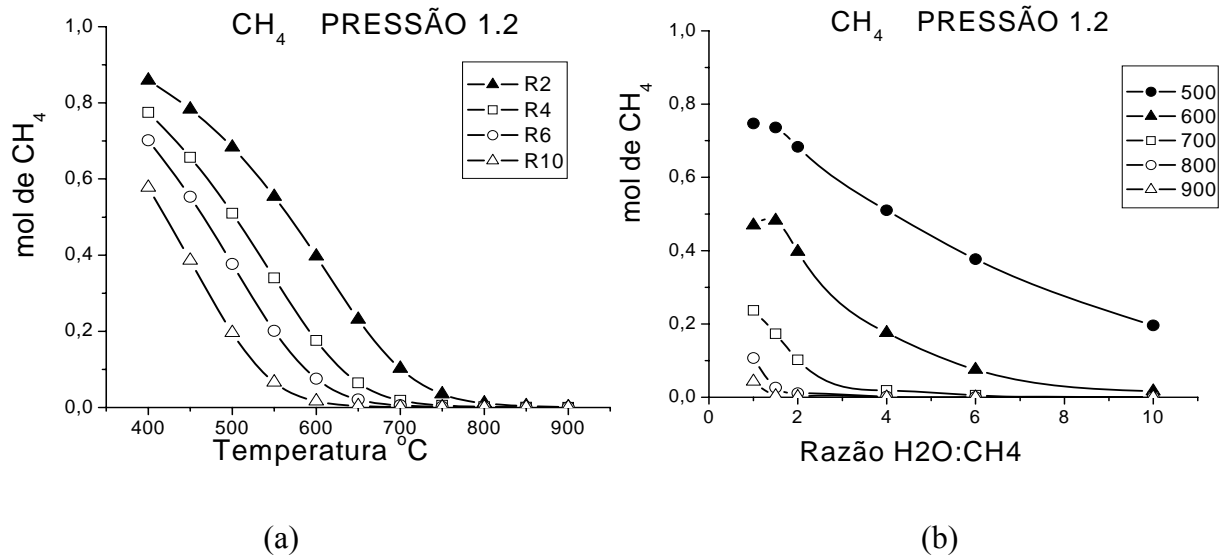


Figura 23 - Número de moles de CH_4 nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da (a) temperatura de reforma e (b) razão molar vapor de água:metano, na pressão de 1,2 atm.

A Figura 24 mostra-se a conversão de CH_4 em função da razão molar R vapor de água:metano para diferentes temperaturas. A conversão é definida como a fração da concentração inicial que é transformada em produtos.

Um valor baixo de conversão indica uma alta presença de CH_4 nos produtos. Conversões acima de 90% são encontradas em temperatura de 550°C, 600°C e 650°C para razões molares R de 10:1, 6:1 e 4:1 respectivamente. Acima de 750°C a conversão é quase total, independentemente da razão molar R vapor de água:metano.

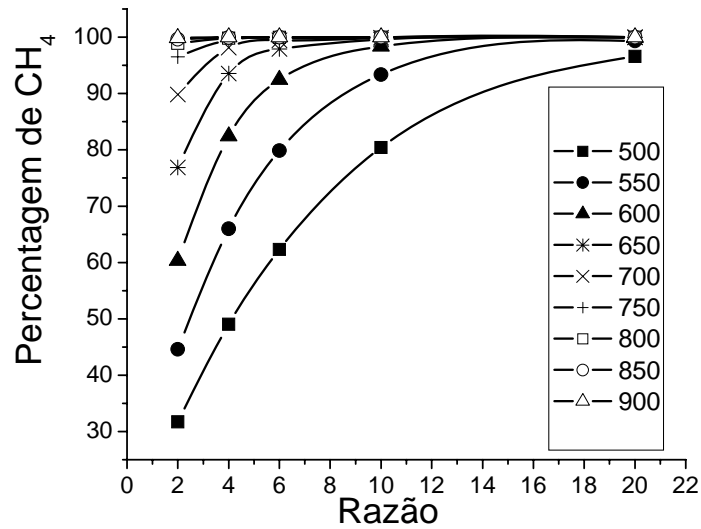


Figura 24 - Conversão de CH_4 em função da razão molar vapor de água:metano para uma pressão de 1,2 atm a diferentes temperaturas.

Na Figura 25, apresenta-se a fração molar de produtos, expressa em percentagem, em função da temperatura de reforma para razões molares R vapor de água:metano de 4 e 6. Em ambas as razões molares na faixa de temperatura entre 500°C e 700°C obtém-se condições de alta concentração de H_2 combinada com baixa concentração de CO .

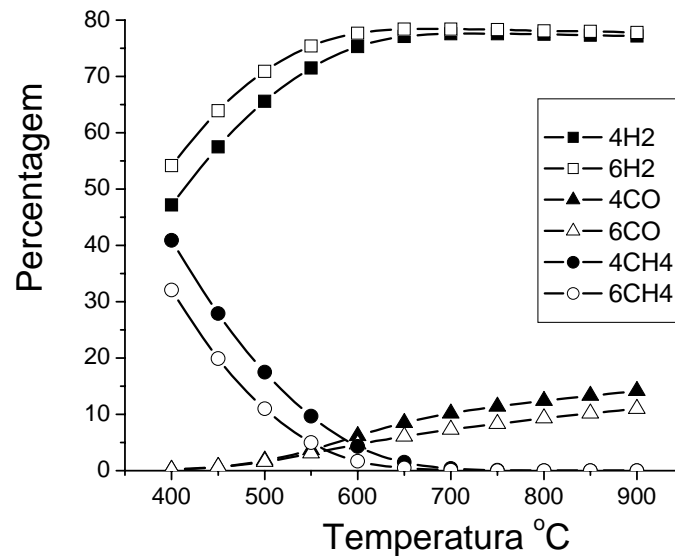


Figura 25 - Fração molar de H_2 , CH_4 e CO em base seca para uma pressão de 1,2 atm em função da temperatura na razão molar de 4:1 e 6:1.

Na Figura 26 é apresentado a fração molar de produtos, expressa em percentagem, em função da razão molar vapor de água:metano para a temperatura de reforma de 650°C. Existe pouco ganho para razões molares maiores que 6, pois as curvas atingem um patamar estável.

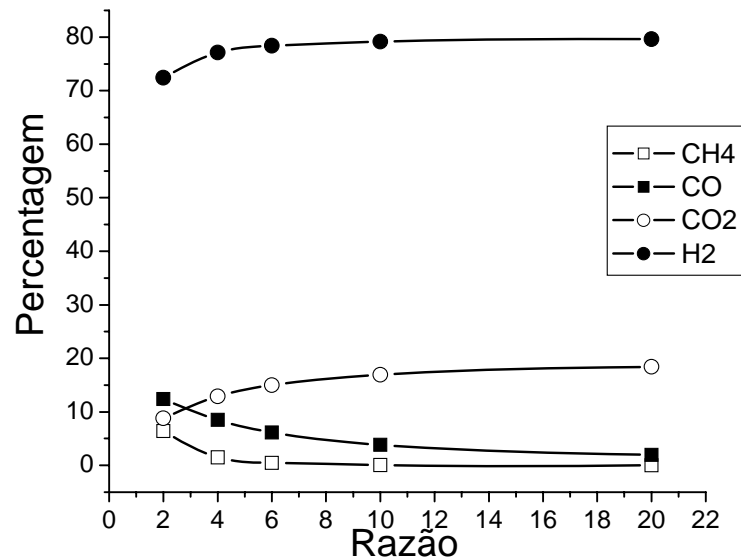


Figura 26 - Fração molar de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 em base seca para uma pressão de 1,2 atm em função da razão molar vapor de água:metano para a temperatura de 650°C em base seca.

3.3.5 Consumo de água nas reações de reforma a vapor

Na Figura 27 apresenta-se a variação do número de moles de H_2O em função da (a) temperatura e (b) razão molar R vapor de água:metano para uma pressão constante igual a 1,2 atm. Como é esperado, observa-se que a variação de concentração de água é mínima para valores elevados da razão molar vapor de água:metano. Na Figura 27, observa-se o consumo de água no processo, como a diferença entre os valores nas curvas e a diagonal no gráfico.

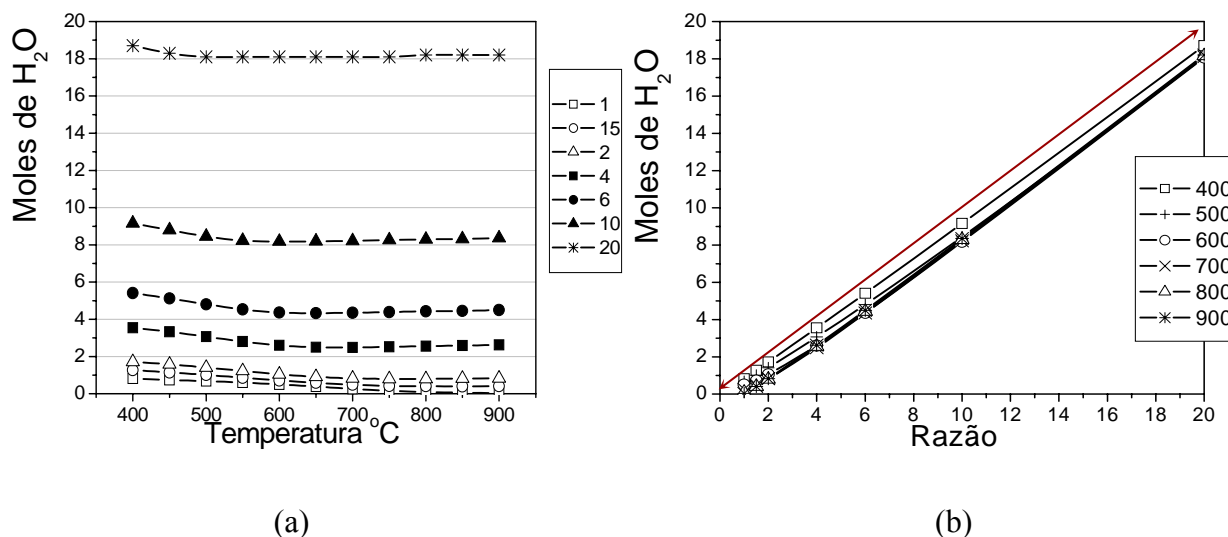


Figura 27 - Número de moles de H_2O nos gases reformados por mol de CH_4 de entrada, em função da (a) temperatura de reforma e (b) razão molar vapor de água:metano, na pressão de 1,2 atm.

Na Figura 28, apresenta-se a diferença entre o número de moles de H_2O nos reagentes e o número de moles de H_2O nos produtos, ou seja, o número de moles de H_2O convertido. Este gráfico facilita a visualização dos resultados em relação à Figura 27. Observa-se uma maior conversão de água em altas razões molares água:vapor e altas temperaturas.

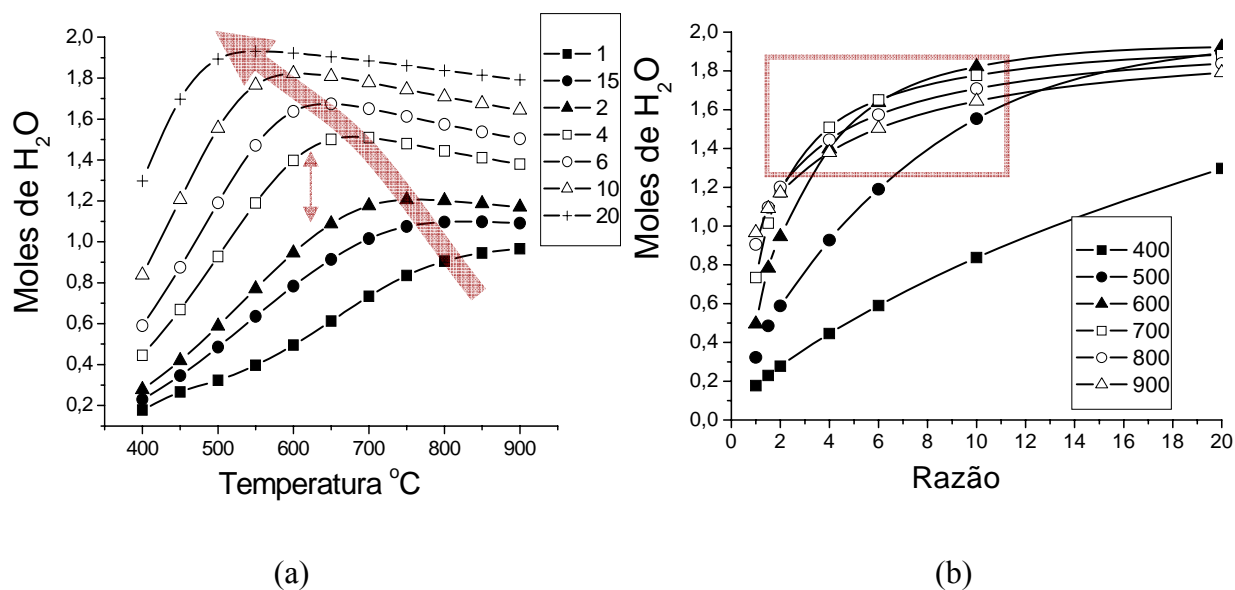


Figura 28 - Número de moles de H_2O convertidos por mol de CH_4 de entrada, em função da (a) temperatura e (b) razão molar vapor de água:metano, para 1,2 atm.

Na Figura 29, apresenta-se uma ampliação da Figura 28 (b). Observa-se que a maior conversão de água é obtida entre as temperaturas de 650°C e 750°C. Entre estes valores de temperatura ocorre uma inversão no comportamento da conversão de água.

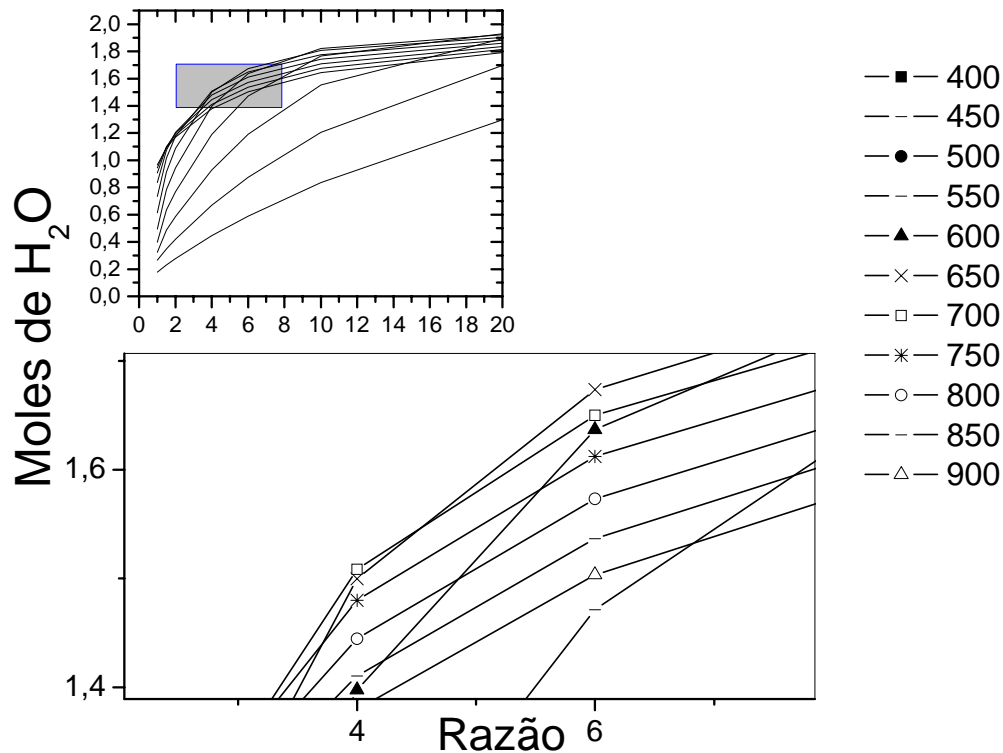


Figura 29 - Ampliação do número de moles de H_2O convertidos por mol de CH_4 de entrada, em função da razão molar vapor de água:metano, para 1,2 atm..

3.3.6 Condições ótimas de reforma e diagrama de produção de hidrogênio

De uma forma geral, pressões baixas, temperaturas altas e razões molares altas são condições mais favoráveis para a produção de hidrogênio. A Tabela 8 apresenta um resumo das condições de operação que levam a uma operação favorável do ponto de vista do equilíbrio químico. O requerimento em fração molar listado na tabela é a fração molar desejada para cada espécie química na saída do reator, frações estas que são consideradas satisfatórias do ponto de vista de operação do sistema. Para o CH_4 , utiliza-se a conversão em relação ao número de moles de entrada no reator (igual a 1).

Tabela 8 - Resumo das condições de operação que levam a uma operação favorável do ponto de vista de equilíbrio químico.

Espécie química	Requerimento fração molar de saída em base seca	em Pressão (atm)	Temperatura (°C)	Razão molar Vapor/metano
H ₂	≥ 0,75	≤ 1,2	≥ 600	≥ 4
CO	≤ 0,10	≥ 1,2	≤ 750	≥ 4
CH ₄	≥ 90 ⁽¹⁾	≤ 1,2	≥ 650	≥ 4
C(s)	≤ 10 ⁻¹⁰	----	----	≥ 1,5

(1) Expresso como conversão em relação ao número de moles de entrada.

Dos resultados listados na Tabela 8, pode-se especificar a pressão de 1,2 atm, temperaturas entre 550°C e 750°C e razão molar vapor de água:metano entre 4 e 6 como uma região de operação que conduz a boa conversão para H₂ e baixa produção de CO. Do ponto de vista de perda de pressão, pressões próximas à atmosférica podem ser usadas quando os componentes são selecionados para gerar pouca perda de carga. A pressão de 1,2 atm é provavelmente satisfatória. Outros fatores a serem considerados são: o custo relacionado à evaporação da água e a resistência mecânica dos materiais no reator em temperaturas elevadas. A menor temperatura possível é desejável para efeito de construção e razões molares *R* vapor de água:metano menores são desejáveis para redução dos custos com produção de vapor. Embora estas questões construtivas não possam ser avaliadas no momento, um domínio de soluções favoráveis do ponto de vista termodinâmico pode ser identificado.

Na Figura 30, mostra-se a distribuição do número de moles de hidrogênio produzido em equilíbrio em função da temperatura e da razão molar *R* vapor de água:metano, em uma pressão constante de 1,2 atm. Pares ordenados de temperatura-razão molar podem ser classificados em 4 regiões de produção de H₂. A região inferior está situada entre os limites de 0 a 1 mol, a segunda região, entre 1 e 2 moles, a terceira região, entre 2 e 3 moles, e a região superior, entre 3 e 4 moles, de H₂ por mol de CH₄. Quando valores próximos aos estequiométricos são desejados, pontos de operação na região superior devem ser selecionados. Na eventualidade de assumir-se compromissos com o balanço de energia ou com outras restrições, pontos nas outras regiões podem ser selecionados.

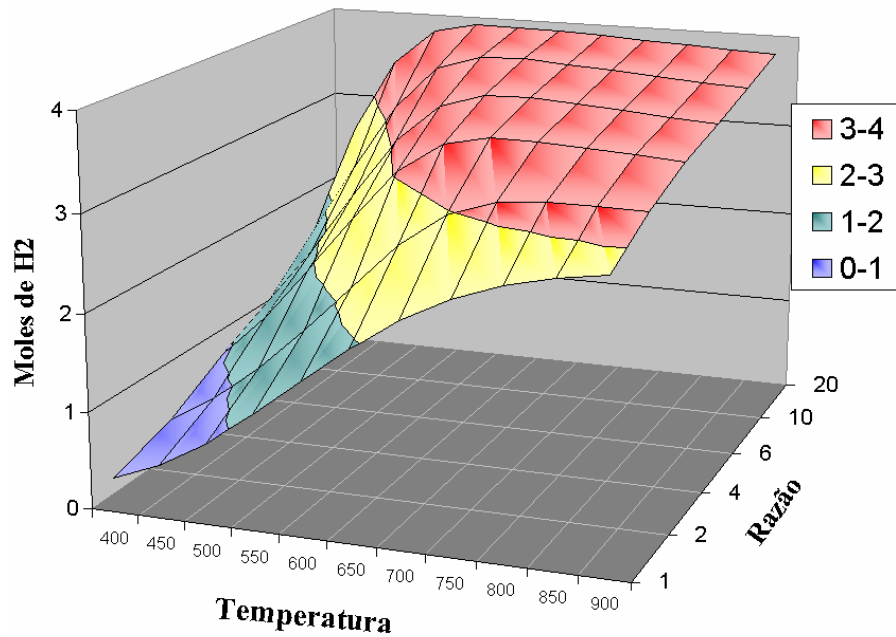


Figura 30 - Distribuição da produção de moles de H_2 por mol de CH_4 de entrada, no plano de temperatura versus razão molar vapor de água:metano.

Na Figura 31, mostra-se as curvas de nível correspondentes à Figura 30. A região no canto esquerdo inferior é a região com a menor formação de H_2 . Assumindo como valores aceitáveis aqueles que geram mais de três moles de hidrogênio por mol de CH_4 nos reagentes, pode-se adotar como condição de reforma qualquer par temperatura-razão molar acima do limite inferior da região 4.

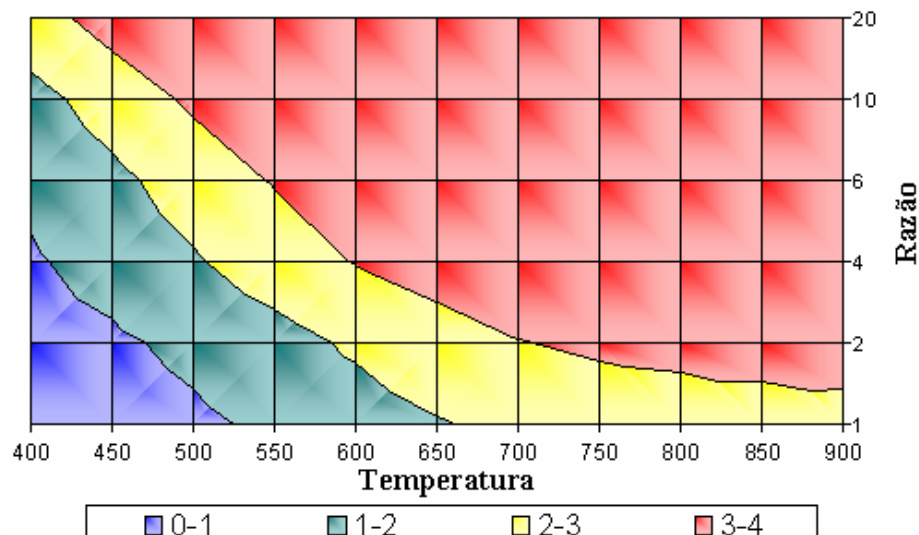


Figura 31 - Distribuição da produção de moles de H_2 por mol de CH_4 de entrada, no plano temperatura versus razão molar vapor de água:metano vista plana superior.

Combinações de pares (temperatura, razão molar) que satisfazem esta condição são (500,10), (550,6), (600,4) e (700,2). Embora se consiga estabelecer estes limites inferiores, a determinação do limite superior para um determinado desempenho e, em especial, do ponto ótimo de funcionamento, depende da análise de eficiência térmica conforme apresentada a seguir.

3.3.7 Conclusões da análise termodinâmica

A análise termodinâmica, permitiu a determinação das concentrações em equilíbrio dos produtos da reforma como função das condições de temperatura, pressão e razão molar vapor de água:metano na entrada do reator. Para obter altas produções (acima de 75%) em base seca de hidrogênio nos produtos e alta conversão de CH_4 , condições de pressões abaixo de 1,2 atm, temperaturas acima de 600°C e razão molar vapor de água:metano acima de 4 são necessárias. Outras condições são necessárias além da produção de hidrogênio, como obter uma mínima produção de CO . Esta se apresenta em condições de altas pressões, baixas temperaturas e altas razões molares vapor de água:combustível. Outro fator relevante no processo é a presença de carbono sólido. Este pode ser evitado utilizando razões molares vapor de água:metano superiores a 1,5, independentemente da temperatura e da pressão. Sob estas circunstâncias, um ponto ótimo termodinâmico pode ser encontrado para uma pressão de 1,2 atm na temperatura de 700 °C e razão molar de vapor de água:metano de 4.

3.4 ANÁLISE TÉRMICA

O objetivo desta seção é estimar as vazões mássicas e taxas de transferência de calor para cada sistema do reformador de forma a gerar hidrogênio em quantidade suficiente para produzir 5 kW de potência elétrica em uma célula a combustível PEM. Espera-se, também estabelecer um limite superior para a relação molar R vapor de água:metano baseado em consideração de eficiência térmica global.

Os resultados da análise de equilíbrio apontam para condições de operação de pressão de 1,2 atm, temperatura entre 550 e 650°C e razão molar vapor de água:metano maior que 4. O consumo de hidrogênio na célula a combustível necessário para gerar determinada potência elétrica depende, basicamente, da temperatura de operação da célula e da eficiência global de conversão de energia química em potência elétrica pelo conjunto de catodo, eletrólito, anodo e contatos elétricos. Uma estimativa simples e direta pode ser realizada através de adoção de

valores característicos de temperatura de operação e eficiência global. A partir destes valores adotados, a vazão molar de hidrogênio necessária para a produção de uma potência elétrica \dot{W}_{el} (W) pode ser calculada por

$$\dot{n}_{H_2_{-el}} = \frac{\dot{W}_{el}}{\Delta \bar{g}_f \eta_{Cel}} \quad (3.9)$$

onde $\dot{n}_{H_2_{-el}}$ é a vazão molar de hidrogênio necessário na potência estabelecida, \dot{W}_{el} é a potência elétrica de saída da célula a combustível, $\Delta \bar{g}_f$ é a variação de energia livre de Gibbs na célula a combustível (LARMINE, DICKS, 2002), e η_{Cel} é a eficiência da célula a combustível. Da literatura, adota-se um valor de 50% para a eficiência da célula a combustível e 80°C para a sua temperatura de operação (KORDESCH, SIMADER, 1996). Estes são valores que permitem uma estimativa conservativa da vazão de hidrogênio necessária.

Obtida a vazão de hidrogênio necessária para operar a célula, e conhecendo-se a concentração de hidrogênio nos produtos da reação em equilíbrio para cada condição de operação, todas as vazões dos outros componentes, produtos e reagentes, são calculadas. A partir das vazões e da variação de entalpia experimentada pelos vários processos, a aplicação da primeira Lei da Termodinâmica permite estimar as taxas de transferência de calor para cada um dos subsistemas do reformador. A Tabela 9 mostra os processos que cada reagente, água e metano sofrem ao longo do reator.

Tabela 9 - Etapas às quais são submetidos os reagentes ao longo do processo de reforma.

ETAPA	REAGENTE	
	H ₂ O	CH ₄
Aquecimento	×	
Evaporação	×	
Superaquecimento	×	×
Reação	×	×

Além dos processos acima, ainda é necessária uma fonte de calor externa, por exemplo, por combustão de metano com ar, para geração de calor para a ocorrência dos processos acima. A Segunda Lei da Termodinâmica, aplicada para encontrar constantes de equilíbrio, é utilizada para

explicar comportamentos observados. Não é feita nenhuma análise de segunda lei do processo de reforma.

A seguir, lista-se os parâmetros da análise.

3.4.1 Condições de reforma e metodologia para análise térmica.

A simulação do processo ideal em regime permanente foi feita através do software *Engineering Equation Solver* (EES), onde condições de equilíbrio são respeitadas ao considerar-se os produtos, entalpias e densidades de mistura obtidas do STANJAN (REYNOLDS, 1995).

O domínio da análise fica estabelecido por meio de uma base dados organizada em forma de matriz com 11 temperaturas (400°C a 900°C com intervalos de 50°C), 3 razões molares R vapor de água:metano (2:1, 4:1, 6:1) e 5 espécies químicas (CH_4 , H_2O , H_2 , CO , e CO_2). As densidades de cada espécie química foram avaliadas nas condições padrão (298 K, 1 atm) para obter as vazões mássicas e volumétricas referenciadas às condições padrão.

Nesta análise, não se propõe a recuperação da energia térmica carregada pelos gases reformados, nem a recuperação da energia dos gases produtos da combustão. Assume-se que o escoamento ocorre a pressão constante, na mesma pressão de entrada.

A Tabela 10 apresenta uma listagem de principais parâmetros e condições utilizados na análise.

Tabela 10 - Parâmetros e condições da análise.

Variável	Parâmetro [valor]
P_{ele}	Potência de saída [5kW]
η_{FC}	Eficiência da célula a combustível [0,5] (KORDESCH, SIMADER, 1996)
P_T	Pressão total do processo [1,2 atm]
$\Delta \bar{g}_f$	Delta de energia livre de Gibbs para o hidrogênio [226,1 kJ/mol] (LARMINE, DICKS, 2002)
PCI_{CH_4}	PCI do CH_4 [49982 kJ/kg]
R_{el}	Razão elétrica $\left[\frac{\dot{n}_{H_2_{el}}}{\dot{n}_{H_2_{equ}}} \right]$

η_T	Eficiência total $\left[\frac{P_{ele}}{Q_{Tot}} \right]$
Q_{aquec}	Calor de aquecimento da água de 25°C a 100°
Q_{evap}	Calor de evaporação, mudança de fase da água a 100°C
Q_{saqu}	Calor de superaquecimento da água de 100°C até a temperatura de reforma
Q_{Tot-H_2O}	$Q_{aquec} + Q_{evap} + Q_{saqu}$
Q_{saqu2}	Calor de superaquecimento do metano de 25°C até a temperatura de reforma
$Q_{Tot-pre}$	$Q_{Tot-H_2O} + Q_{saqu2}$
Q_{ref}	Calor necessário para realizar a reforma
$Q_{ref-quim}$	Quantidade de combustível consumido na reforma, porém expresso em calor
Q_{Tot}	$Q_{Tot-pre} + Q_{ref} + Q_{ref-quim}$

Especial ênfase se fez na análise das razões molares 4:1 e 6:1, onde se espera um maior equilíbrio entre produção e consumo.

3.4.2 Análise das vazões volumétricas

Na Figura 32, apresenta-se as vazões volumétricos de metano, água e hidrogênio para a razão molar vapor de água:metano R de 4, pressão de 1,2 atm, em função da temperatura. Na Figura 33, apresenta-se estes mesmos resultados para a razão molar vapor de água:metano R de 6. Os valores mostrados, expressos em m^3/h , correspondem à vazão volumétrica de metano consumido como reagente na própria reação de reforma (V_1CH_4), a vazão total de metano (V_2CH_4) tanto reagente como combustível (quer dizer V_1CH_4 somada à vazão de metano usada como combustível para a fonte de calor externa), e a vazão de hidrogênio (VH_2ele) (constante) necessária para gerar a potência elétrica de 5 kW. A vazão de água como reagente da reforma (VH_2O) é mostrada no eixo da direita na unidade de cm^3/min . A quantidade de metano necessária na reforma é menor na razão molar 6:1 do que na razão molar 4:1, devido ao melhor aproveitamento do metano naquelas condições. Contudo, à medida que se entra na faixa ótima de operação (acima de 600°C) o consumo de energia total, expressa no fluxo volumétrico de combustível total no processo (V_2CH_4), da razão molar 6:1 torna-se cada vez maior em relação àquele da razão molar 4:1. Este fenômeno é devido ao excesso de água na razão molar 6:1 que

requer maior taxa de transferência de calor para aquecimento e mudança de fase à medida que se trabalha em temperaturas mais altas. Isto coloca em risco o aparente benefício obtido na conversão do metano quando se aumenta a razão vapor de água:metano.

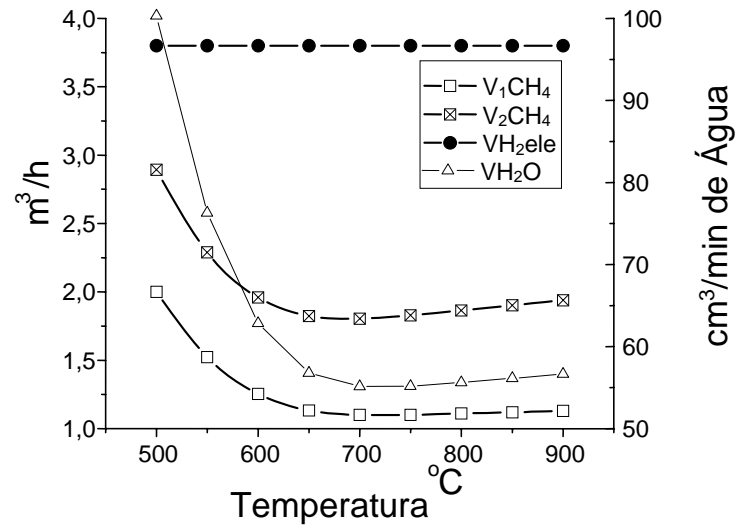


Figura 32 - Vazões volumétricas de metano, água e hidrogênio para a razão molar R de 4:1 e pressão 1,2 atm.

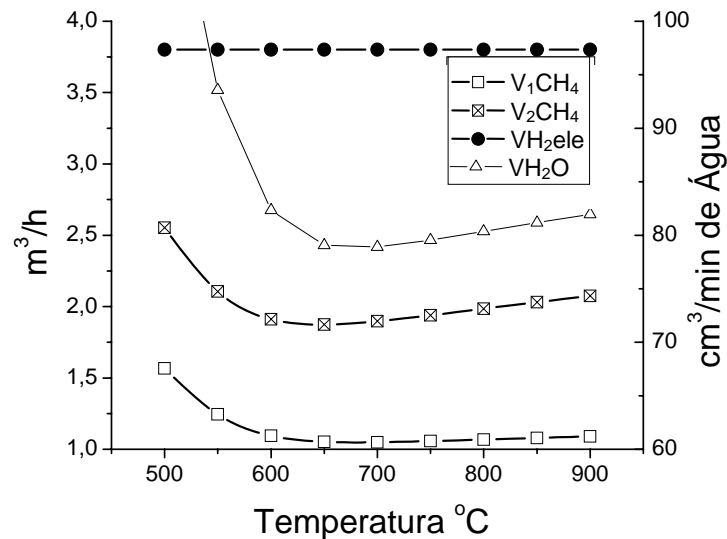


Figura 33 - Vazões volumétricas de metano, água e hidrogênio para a razão molar R de 6:1 e pressão 1,2 atm

3.4.3 Análise das taxas de transferência de calor

Nas Figura 34, apresenta-se as taxas de transferência de calor para o processo em função da temperatura de reforma para a pressão de 1,2 atm e razão molar vapor de água:metano de 4:1.

Na Figura 35, apresenta-se os mesmos resultados para a razão molar 6:1. Observa-se uma redução de cerca de 50% na taxa de transferência de calor para a evaporação da água da razão molar $R = 6$ para $R = 4$. O aumento da vazão de água influencia mais fracamente a taxa de transferência de calor para aquecimento do líquido e superaquecimento do vapor. A taxa de transferência de calor para a reforma permanece aproximadamente constante.

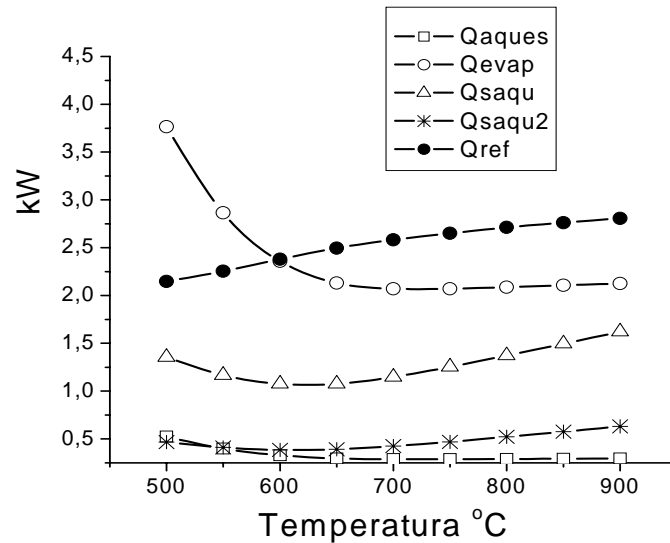


Figura 34 - Taxas de transferência de calor para a razão molar R de 4:1.

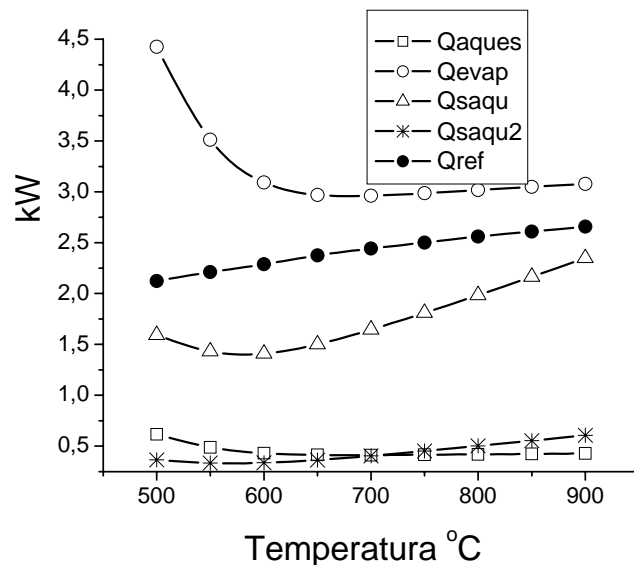


Figura 35 - Taxas de transferência de calor para a razão molar R de 6:1.

3.4.4 Análise das eficiências térmicas

As eficiências térmicas são calculadas visando evidenciar as condições que levam ao melhor aproveitamento da energia térmica. Ao invés de utilizar as eficiências listadas no capítulo 2, aqui serão calculadas eficiências globais do conjunto reformador - célula com relação às taxas de transferência de calor no processo. O nome eficiência será mantido, significando um parâmetro de desempenho termodinâmico, embora os valores calculados sejam na realidade valores relativos de taxa de transferência de calor em relação à potência elétrica gerada pela célula.

A eficiência (1) é definida como a relação entre a taxa de transferência de calor para aquecimento apenas e a potência elétrica gerada pela célula. Na Figura 36, apresenta-se a variação da eficiência (1) em função da temperatura para as razões molares R vapor de água:metano de 2, 4 e 6. Esta eficiência considera somente as taxas de transferência de calor para atingir o nível térmico necessário pelos reagentes $Q_{Tot-H_2O} + Q_{saqu2}$ e a as taxas de transferência de calor na reforma Q_{ref} . Observa-se que esta eficiência diminui com o aumento da razão molar R vapor de água:metano e o ponto de ótimo se desloca para temperaturas progressivamente mais baixas com o aumento da razão molar vapor de água:metano. Na razão molar R vapor de água:metano 4, o ponto ótimo se localiza em torno de 650°C e a eficiência neste ponto é de cerca de 0,78.

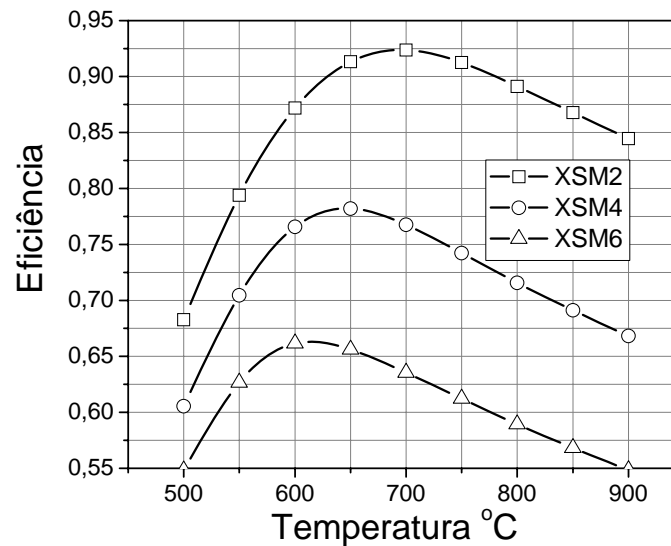


Figura 36 - Eficiência relacionada à taxa de transferência de calor externa para aquecimento (definição 1).

A eficiência (2) é definida como a relação entre o fluxo de energia escoando com os reagentes na entrada do reformador e a potência elétrica gerada pela célula.

Na Figura 37, apresenta-se a variação da eficiência (2), em função da temperatura, para as razões molares R vapor de água:metano de 2, 4 e 6. Esta segunda eficiência leva em consideração apenas os reagentes para produzir os mesmos 5 kW, desconsiderando completamente a transferência de calor externa.

Nesta análise, a eficiência é menor que a eficiência (1), evidenciando o maior conteúdo de energia nos reagentes em relação à taxa de transferência de calor externa. O calor da eficiência (2) aumenta com o aumento da razão molar R , atingindo 0,52 para $R = 6$ e $T = 650^{\circ}\text{C}$. Em temperaturas mais elevadas, as eficiências para diferentes valores de R convergem para a mesma curva.

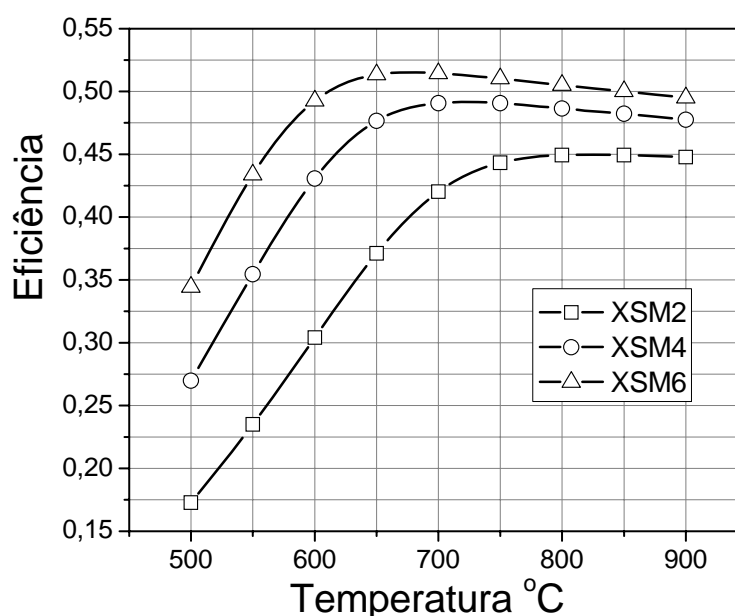


Figura 37 - Eficiência térmica considerando a taxa de transferência de calor para aquecimento como provinda de uma fonte externa (definição 2).

A eficiência (3) é definida como a relação entre a soma do fluxo de energia escoando com os reagentes na entrada do reformador e a taxa de transferência de calor para aquecimento, e a potência elétrica gerada pela célula. Na Figura 38, apresenta-se a variação da eficiência (3) para as razões molares R vapor de água:metano de 2, 4 e 6. Esta eficiência, reflete o gasto global com energia térmica, de acordo com

$$\eta = \frac{\text{Potência elétrica requerida}}{Q_{Tot}} \quad (3.10)$$

Nota-se que esta eficiência relaciona-se com as anteriores por

$$\eta_3 = \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \quad (3.11)$$

Observa-se também que esta eficiência global relaciona-se com as eficiências do reformador individualmente e da célula individualmente por

$$\eta_3 = \eta_{cel} \eta_{ref} \quad (3.12)$$

Como assumiu-se $\eta_{cel} = 0,5$, verifica-se que $\eta_{ref} = 2\eta_3$ e este valor é independente da escolha de eficiência para a célula PEM utilizada, refletindo somente as condições termodinâmicas do reformador.

Verifica-se que para todas as razões molares R vapor de água:metano esta eficiência global aproxima-se do valor 0,3. O ponto de máximo para R entre 2 e 6 situa-se entre 650 e 750°C. A escolha de razões molares menores resulta em uma eficiência global ligeiramente maior.

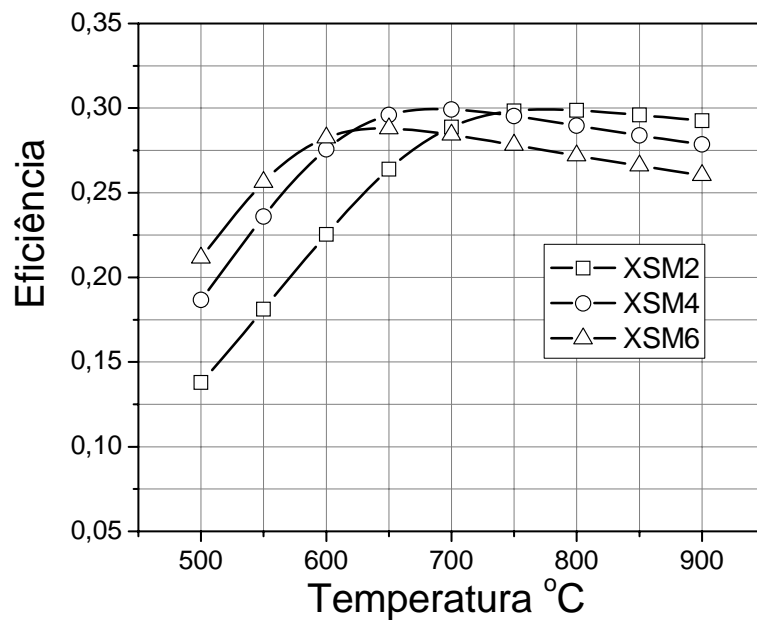


Figura 38 - Eficiência global (definição 3).

3.4.5 Conclusões da análise térmica

A análise da primeira lei do processo permitiu estimar os fluxos mássicos de reagentes e taxas de transferência de calor requeridas nas várias etapas do processo como também a avaliação das eficiências térmicas do mesmo. Estabelece-se, da literatura, que uma vazão mássica de hidrogênio de $8,84 \times 10^{-5}$ kg/s é adequada para gerar 5 kW de potencia elétrica através da célula a combustível. Da mesma forma para suprir esta necessidade de hidrogênio, nas condições de operação do reator estabelecidas, as seguintes faixas de vazão mássica de reagentes, expressos em kg/s, são necessárias: Metano para a reforma, na faixa de $1,99 \times 10^{-4}$ a $12,5 \times 10^{-4}$, metano para a combustão externa, na faixa de $1,79 \times 10^{-5}$ a $30,0 \times 10^{-5}$, água, na faixa de $5,02 \times 10^{-4}$ a $40,2 \times 10^{-3}$. Também, nas condições assumidas.

Com base na eficiência global, definiu-se a razão molar 6:1 como o limite superior para R , a partir do qual existe queda da eficiência global. Altas eficiências são obtidas pela razão molar 6:1, porém ocorrendo em uma faixa de temperatura pouco recomendada para a produção de H_2 e conversão de CH_4 de acordo com a análise de equilíbrio. A razão molar 4:1 apresentou o maior valor de eficiência entre as analisadas, porém em uma faixa de temperatura onde a presença de CO torna-se representativa. É possível que um valor intermediário entre $R = 4$ e $R = 6$ apresente valores adequados de eficiência e temperatura na eficiência máxima que satisfaçam os requisitos do equilíbrio químico. Como aproximação, então, adota-se o valor de razão molar R vapor de água:metano de 5:1 e $T = 700^\circ\text{C}$ como as condições recomendadas termodinâmicas de operação do reformador a $P = 1,2$ atm.

CAPÍTULO IV

4. TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM REATOR CATALÍTICO

Neste capítulo apresenta-se o modelo de transferência de calor e massa no reator catalítico de reforma a vapor de metano. O modelo é desenvolvido para um reator monolítico, embora este possa ser facilmente estendido para outras geometrias de leitos empacotados.

4.1 MODELO FENOMENOLÓGICO PARA O REFORMADOR.

O reformador analisado constitui-se em um monolito cerâmico recoberto internamente por uma camada catalítica de alumina impregnada com níquel. Na Figura 39, apresenta-se uma fotografia de um monolito típico mostrando uma secção correspondente a $\frac{1}{4}$ do monolito e um detalhe dos canais.

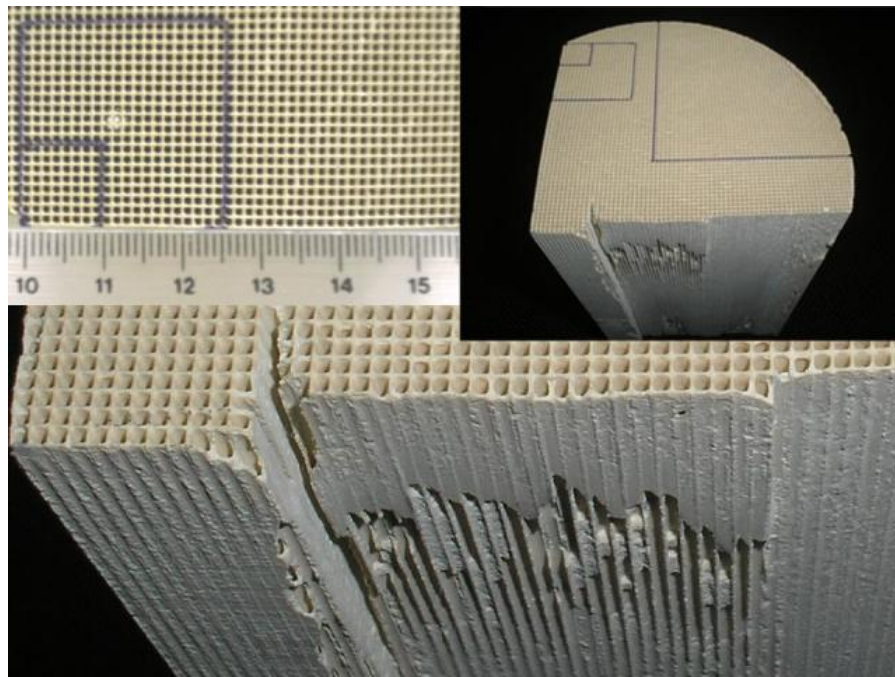


Figura 39 – Fotografia mostrando o aspecto típico de um monolito para conversor catalítico automotivo.

Na Figura 40, mostra-se um esquema do escoamento no monolito, uma vista ampliada da secção transversal do monolito e uma vista ampliada da secção transversal de um canal. Cada canal possui as paredes revestidas por um meio poroso formado de partículas de alumina impregnadas com o catalisador de níquel. Esta camada recobrindo a superfície dos canais é o denominado *washcoat*.

Os gases escoam ao longo do canal e as reações de reforma ocorrem no interior do *washcoat*. O *washcoat* possui tamanho de poros muito menor que a dimensão característica da secção transversal do canal, b . Assim, no interior do *washcoat* o escoamento é rapidamente dissipado por forças viscosas e a transferência de massa ocorre basicamente por difusão molecular. A direção paralela aos canais é denominada de x e aquela de perpendicular à parede do monolito estendendo-se no interior do *washcoat* é denominada de z .

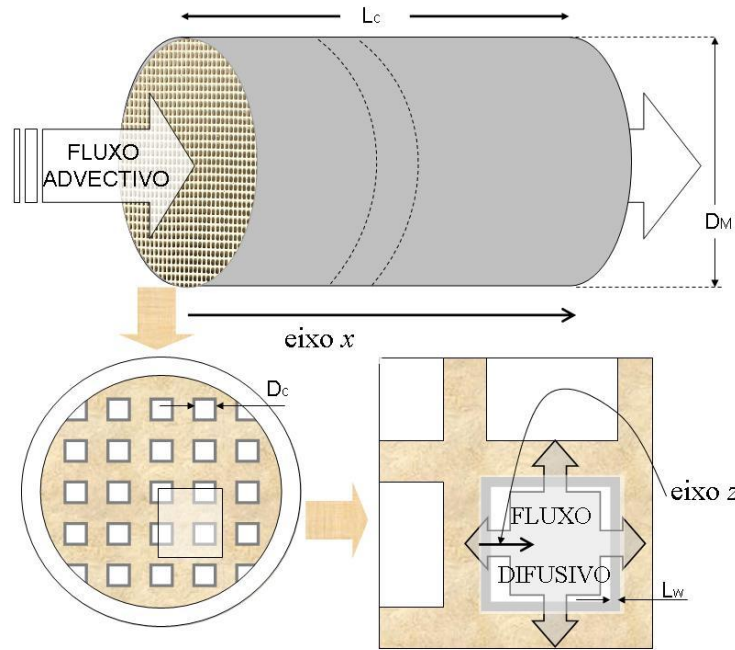


Figura 40 - Esquema do monolito utilizado no reator de reforma.

O modelo desenvolvido considera a diferença entre as escalas geométricas características dos dois domínios. O primeiro, o canal no monolito, possui comprimento da ordem de L_m e dimensão característica da secção transversal da ordem de D_c . O *washcoat* possui espessura da ordem de L_w e dimensão característica de um poro da ordem de D_w . Para estas geometrias, têm-se as seguintes relações de escala:

$$L_m \gg D_c \quad D_c \gg L_w \quad L_w \gg D_w \quad (4.1)$$

Portanto, este problema é caracterizado pelo transporte e reação química em duas escalas com dimensões características bastante diferentes. Para o tratamento deste problema multiescala, desenvolve-se modelos independentes para cada escala, que são acoplados através de informações de interface.

O modelo do *washcoat*, denominado de modelo microscópico, é resolvido na coordenada z para cada posição x do modelo do canal, que é o modelo macroscópico. Do ponto de vista numérico, o modelo microscópico funciona como um modelo sub-malha para a solução do modelo macroscópico. A seguir, descrevem-se estes modelos.

4.1.1 Modelo macroscópico

Na Figura 41, mostra-se o fluxo advectivo de energia e massa através do monolito e um esquema do canal revestido pelo *washcoat*. No esquema do canal, mostra-se uma distribuição típica de concentração molar de uma espécie química reagente i .

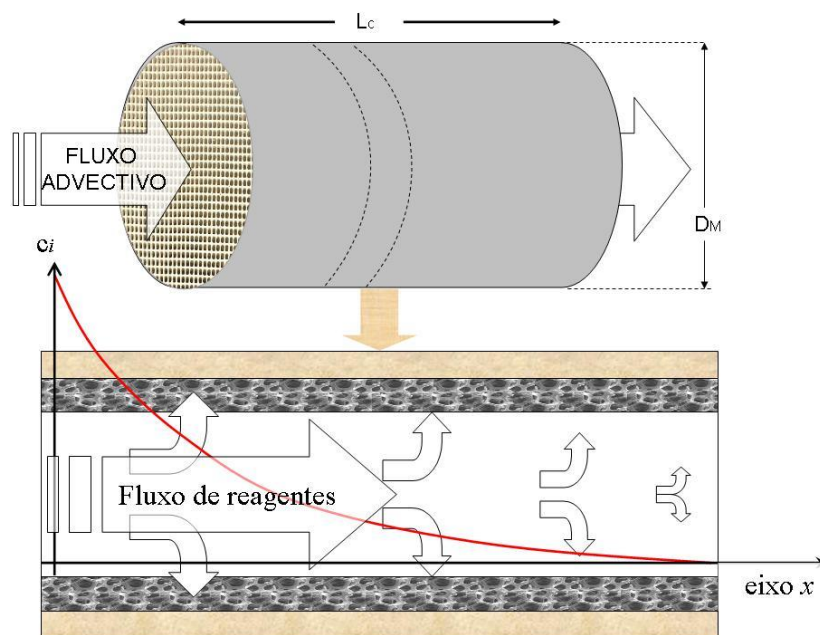


Figura 41 - Esquema do canal no monolito para o qual é desenvolvido o modelo macroscópico.

4.1.1.1. Definição da geometria para o modelo macroscópico

Na Figura 42, mostra-se uma secção transversal de um canal identificando as diversas fases que compõem o modelo. O modelo é descrito em termos de médias volumétricas. Para a definição das equações médias, as seguintes fases são identificadas.

A fase β representa a fase gasosa escoando no interior dos canais. A fase σ representa a camada de *washcoat* recobrindo a superfície interna dos canais. A fase τ representa a parede sólida inerte do monolito. Definindo A_m como a área transversal do monolito e A_i como a área transversal da fase i , tem-se que:

$$A_m = A_\beta + A_\sigma + A_\tau \quad (4.2)$$

Como o monolito possui secção transversal uniforme ao longo do comprimento, defini-se a fração da fase i por

$$\varepsilon_i = \frac{A_i}{A_m} \quad (4.3)$$

Desta definição nota-se que

$$\varepsilon_m = \varepsilon_\beta + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\tau = 1 \quad (4.4)$$

Nesta escala macroscópica, a fase σ forma uma fase homogênea. A área superficial entre as fases β e σ é denotada por $A_{\beta\sigma}$. Assim, a área superficial específica das fases β e σ é

$$S_{\beta\sigma} = \frac{A_{\beta\sigma}}{V_m} = \frac{P_{\beta\sigma}}{A_m L} \quad (4.5)$$

onde $P_{\beta\sigma}$ é o perímetro total dos canais no monolito.

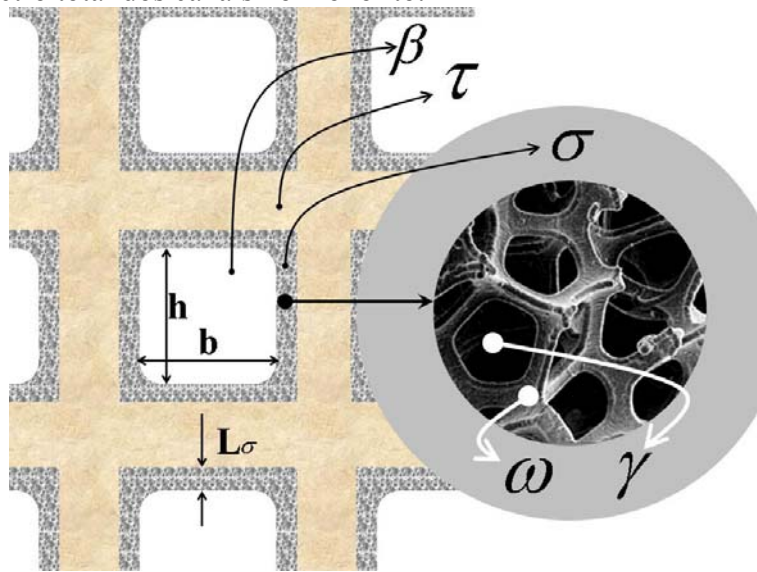


Figura 42 - Identificação das fases que compõem o modelo.

Para o monolito a geometria torna-se completamente definida conhecendo-se o diâmetro do monolito D_m , as dimensões do canal b e h , e o número de canais por unidade de área de secção transversal P_{PSC} . A partir do diâmetro do monolito, a área da secção transversal do monolito é

$$A_m = \frac{\pi D_m^2}{4} \quad (4.6)$$

O perímetro da secção transversal é

$$P_m = \pi D_m \quad (4.7)$$

Para um canal com secção retangular com largura b e altura h , a área transversal de um canal individual é

$$A_c = bh \quad (4.8)$$

O perímetro do canal é dado por

$$P_c = 2a + 2h \quad (4.9)$$

Nota-se que se pode calcular o diâmetro hidráulico do canal por

$$D_c = \frac{4A_c}{P_c} \quad (4.10)$$

Sendo P_{PSC} a densidade superficial de canais expressa em número de poros por centímetro quadrado, o número total de canais no monolito N_C é

$$N_C = P_{PSC} \frac{A_M}{(cm)^2} \quad (4.11)$$

Assim, a área total de escoamento na fase β é

$$A_\beta = A_c N_C \quad (4.12)$$

Sendo L_σ a espessura do *washcoat*, a área total transversal da fase σ é

$$A_\sigma = L_\sigma P_c N_C \quad (4.13)$$

Similar à equação 4.5, a área superficial total entre a fase σ e β é

$$S_{\beta\sigma} = \frac{P_{\beta\sigma}}{A_M} = \frac{N_C P_C}{A_M} \quad (4.14)$$

As frações volumétricas das fases σ , β e τ são

$$\varepsilon_\beta = \frac{A_\beta}{A_M} = \frac{N_C A_C}{A_M} \quad (4.15)$$

$$\varepsilon_\sigma = \frac{A_\sigma}{A_M} = \frac{L_\sigma P_C N_C}{A_M} \quad (4.16)$$

$$\varepsilon_\tau = \frac{A_\tau}{A_M} \quad (4.17)$$

Com base nesta definição geométrica escrevem-se as equações de conservação em termos de médias volumétricas.

4.1.1.2. Equações de conservação

As bases teóricas para a derivação das equações de conservação mostradas a seguir podem ser encontradas em Kaviany (1998). O modelo desenvolvido é unidimensional e em regime transiente. Embora o problema de interesse seja em regime permanente, a forma transiente das equações é retida devido a aspectos de solução numérica.

Conservação da massa da mistura

Na equação da conservação da massa da mistura admite-se uma mistura de gases ideais em escoamento em um meio poroso com porosidade uniforme. Neste caso, obtém-se:

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g u_g)}{\partial x} = 0 \quad (4.18)$$

Conservação da massa da espécie química i

A conservação da massa de uma espécie química i é modelada assumindo a Lei de Fick para a difusão de massa (BIRD, 1960), incluindo a dispersão axial de massa e considerando a ocorrência de reação química homogênea. Neste caso, escreve-se:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\beta \rho_g Y_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon_\beta \rho_g u_g Y_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_\beta \rho_g (D_{im} + D_{x,m}) \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \varepsilon_\beta \dot{w}_{r,i,\beta} \quad (4.19)$$

Conservação da energia da fase gasosa

A conservação da energia térmica da fase gasosa é modelada assumindo a Lei de Fourier para a condução de calor e incluindo a dispersão axial de calor. Considera-se a ocorrência de transferência de calor entre as fases sólida σ e fluida β . Neste caso, escreve-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\beta \rho_g c_{pg} T_g) + \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon_\beta \rho_g u_g c_{pg} T_g) = \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_\beta (\lambda_g + \rho_g c_{pg} D_{x,T}) \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \left[h_{sg} \left(\frac{S_{\beta\sigma}}{\varepsilon_\beta} \right) (T_s - T_g) \right] \varepsilon_\beta \end{aligned} \quad (4.20)$$

Conservação da energia da fase sólida

A conservação da energia térmica da fase sólida é modelada assumindo a Lei de Fourier para a condução de calor, a ocorrência de transferência de calor entre as fases sólida σ e fluida β , reação química homogênea e transferência de calor com o ambiente externo por convecção superficial. Neste caso, escreve-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}((1 - \varepsilon_\beta) \rho_s c_{ps} T_s) = \\ \frac{\partial}{\partial x} \left((1 - \varepsilon_\beta) \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) - \left[h_{sg} \left(\frac{S_{\beta\sigma}}{\varepsilon_\beta} \right) (T_s - T_g) \right] (1 - \varepsilon_\beta) + (\Delta h_{r,i} \dot{w}_{r,i,\beta}) \varepsilon_\beta - \left[\frac{h_e P_m}{A_m} (T_s - T_\infty) \right] \end{aligned} \quad (4.21)$$

As condições de contorno são:

Em $x = 0$,

- (1) $m_g = \rho_g A_m u_g = m_{g,0}$
- (2) $Y_i = Y_{i,0}$
- (3) $T_g = T_{g,0}$
- (4) $\partial T_s / \partial x = 0$

Em $x = L_m$,

- (5) $\partial Y_i / \partial x = \partial T_g / \partial x = \partial T_s / \partial x = 0$

Condições de contorno (1) a (3) indicam concentrações e temperatura da fase gasosa prescrita na entrada do canal. Condição de contorno (4) indica que não há transferência de calor na face da fase sólida. As condições de contorno (5) indicam condições de saída no canal e de ausência de transferência de calor na face da fase sólida.

Ainda, para a mistura de gases perfeitos, aplica-se a equação de estado dos gases ideais,

$$c_g = \frac{P}{R_u T_g} \quad (4.22)$$

A massa específica e a massa molecular da mistura são

$$\rho_g = c_g M_g \quad e \quad M_g = \sum_{i=1}^N X_i M_i \quad (4.23)$$

As propriedades efetivas e os coeficientes de transferência de calor por convecção superficial serão mostrados mais tarde.

O termo de reação química que aparece na equação 4.19 é obtido a partir da solução do problema microscópico, que é mostrado a seguir.

4.1.2 Modelo microscópico

O modelo microscópico trata da difusão com reação química no *washcoat*. Na Figura 43, mostra-se uma ampliação da região do *washcoat*. O *washcoat* possui espessura L_w e comprimento equivalente ao comprimento do monolito L_c . Observa-se, pelas dimensões do monolito, que a seguinte condição é sempre satisfeita:

$$L_w / L_c \ll 1 \quad (4.24)$$

Desta forma, pode-se em primeira aproximação, tratar o problema no *washcoat* como unidimensional. O eixo de coordenadas z é fixado na interface entre o *washcoat* e o monolito inerte. Em $z = 0$, existe uma condição de impermeabilidade de massa. Em $z = L_w$, existe transferência de massa interfacial entre as fases β (fase gasosa nos canais) e σ (meio poroso formando o *washcoat*).

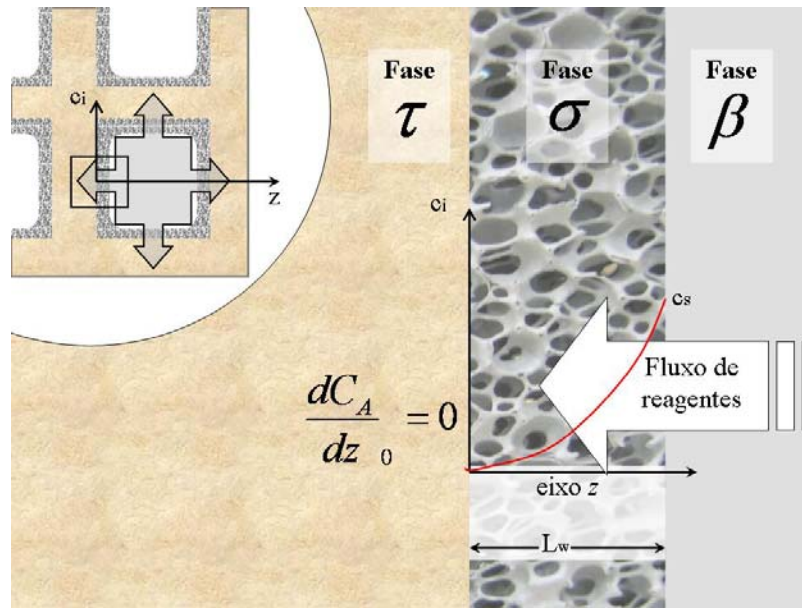


Figura 43 - Esquema mostrando o modelo unidimensional para o *washcoat* (fase σ).

O meio poroso que forma o *washcoat* é composto das fases γ , que é a fase gasosa no interior do *washcoat*, e da fase ω , que é a fase sólida catalítica, formada pelas partículas de alumina e cristais de níquel. As variáveis importantes que definem a geometria interna do *washcoat*, além das variáveis geométricas já descritas para o monolito, são a porosidade ϵ_γ , que denota a razão entre os volumes ocupados pela fase gás e o volume total do *washcoat*, e a área interfacial interna específica $S_{\gamma\omega}$, que é a razão entre a área interfacial interna e o volume do *washcoat*.

$$S_{\gamma\omega} = \frac{A_{\gamma\omega}}{V_\sigma} \quad (4.25)$$

4.1.2.1. Equações de conservação

No interior do *washcoat* existe transferência de massa por difusão acompanhada localmente de reação química heterogênea (XU, 1989b).

Para a modelagem da difusão de massa, considerou-se a presença de uma espécie química diluente em excesso a qual garante que a mistura em fase gasosa possua sempre características de mistura diluída. Assim, denominando de X_i a fração molar das espécies químicas e considerando que N_2 é o diluente, tem-se

$$X_{N_2} \gg X_i, i = 1, \dots, N; i \neq N_2 \quad (4.26)$$

Modela-se a difusão multicomponente utilizando a Lei de Fick. Definindo-se a difusividade da Lei de Fick de forma que esta represente o fluxo difusivo em relação à velocidade média molar da mistura, e expressando em termos de gradiente de fração molar, tem-se

$$j_{i,z} = -c_g D_{i,e} \frac{dX_i}{dz} \quad (4.27)$$

Com a hipótese de mistura diluída, o coeficiente multicomponente da difusão de massa da espécie química i na mistura torna-se equivalente ao coeficiente de difusão binário da espécie química i em nitrogênio, ou seja,

$$D_{im} = D_{i-N_2} \quad (4.28)$$

Como consequência, ainda, o coeficiente binário torna-se somente função da temperatura e pressão total na fase gasosa.

A equação da conservação da massa das espécies químicas no *washcoat*, escrita em variáveis molares, torna-se:

$$0 = \frac{\partial}{\partial z} \left(\epsilon_\gamma c_g D_{i,e} \frac{\partial X_i}{\partial z} \right) + \epsilon_\gamma \frac{\dot{w}_{r,i,\sigma}}{M_i} \quad (4.29)$$

Nesta equação, o primeiro termo é o divergente do fluxo difusivo no interior do *washcoat*, onde $D_{i,e}$ é a difusividade efetiva da espécie química i no *washcoat*, e o último termo representa a taxa de reação homogênea no interior do *washcoat*.

A solução desta equação necessita uma ligação entre a taxa de reação superficial e a taxa de reação volumétrica no interior do *washcoat*. Normalmente, a concentração de catalisadores impregnados em meios porosos é expressa em termos de massa de catalisador, ou seja, da substância ativa cataliticamente, por volume de catalisador e suporte, ou seja, o meio poroso catalítico. Esta forma de expressar a concentração de catalisador é bastante conveniente do ponto de vista experimental e de preparação de catalisador. Denotando ρ_{cat} como a concentração de catalisador, a relação entre a taxa de reação superficial e a taxa de reação volumétrica no interior do *washcoat* torna-se

$$\dot{w}_{r,i,\sigma} = \dot{\eta}_{r,i,\sigma} \rho_{cat} M_i \quad (4.30)$$

onde M_i é a massa molecular da espécie química i .

Assumindo que no interior do *washcoat* a temperatura e a pressão total permanecem constantes, tem-se:

$$0 = \frac{\partial^2 X_i}{\partial z^2} + \frac{\rho_{cat}}{c_g D_{i,e}} \dot{n}_{r,i,\sigma} \quad (4.31)$$

A solução desta equação depende da forma da taxa da reação química. Para o caso de uma reação de primeira ordem, a equação poderia ser resolvida analiticamente. Porém, no caso da reforma a vapor o processo se torna não-linear e multicomponente, o que torna necessária a utilização da solução numérica.

As condições de contorno para a fração molar são:

$$\text{Em } z = 0, \quad \frac{\partial^2 X_i}{\partial z} = 0.$$

$$\text{Em } z = L_w, \quad X_i = X_{i,\beta\sigma}$$

A condição de contorno (1) representa a condição de impermeabilidade na interface entre o *washcoat* e o monolito inerte. A condição de contorno (2) é uma fração molar prescrita que originária da solução macroscópica.

4.1.3 Acoplamento entre os modelos macroscópico e microscópico

O modelo microscópico é resolvido utilizando uma fração molar interfacial vinda do modelo macroscópico. Por sua vez, a taxa de reação volumétrica no modelo macroscópico é obtida do fluxo de massa oriundo do modelo microscópico na interface $\beta\sigma$. Iterando entre os modelos microscópico e macroscópico, obtêm-se uma solução final convergida. A seguir, mostra-se as equações de acoplamento local.

O fluxo de massa na interface $\beta\sigma$ é dado por

$$\dot{m}_{\beta\sigma,i} = \left[-c_g D_{i,e} \frac{dX_i}{dz} \Big|_{z=L\sigma} \right] M_i \quad (4.32)$$

A partir deste fluxo de massa, a taxa de reação volumétrica na fase β é dada por

$$\dot{w}_{r,i,\beta} = \dot{m}_{\beta\sigma,i} \frac{S_{\beta\sigma}}{\varepsilon_{\beta}} \quad (4.33)$$

Na interface $\beta\sigma$ existe transferência de massa por convecção superficial entre o fluido no interior do canal e o fluido nos poros superficiais do washcoat.

Define-se a concentração intrafacial na interfase $\beta\sigma$ tal que

$$\dot{m}_{\beta\sigma,i} = h_{m,\beta\sigma} \rho_g (Y_{i,\beta\sigma} - Y_{i,\beta}) \quad (4.34)$$

onde o coeficiente de transferência de massa interfacial é

$$h_{m,\beta\sigma} = \frac{Sh_{\beta\sigma} D_{im}}{D_c} \quad (4.35)$$

O número de Sherwood para o canal é definido em relação ao diâmetro hidráulico do canal D_c e D_{im} é a difusividade de massa da espécie química i no canal (a difusividade molecular).

A equação (4.34) expressa um balanço entre o fluxo de massa no canal próximo à interface e o fluxo de massa no interior do *washcoat* próximo à interface. O valor de $Y_{i,\beta\sigma}$ é a condição de contorno para o problema do *washcoat*.

Para a interface $\beta\sigma$, pode-se obter a fração molar a partir da fração mássica por:

$$X_{i,\beta\sigma} = Y_{i,\beta\sigma} \frac{M_{g,\beta\sigma}}{M_i} \quad (4.36)$$

onde a massa molecular da mistura na interface $\beta\sigma$ é dada por

$$M_{g,\beta\sigma} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{Y_{i,\beta\sigma}}{M_i} \right)} \quad (4.37)$$

4.1.4 Propriedades efetivas

4.1.4.1. Condutividade térmica efetiva

Para o *washcoat*, assume-se que este é homogêneo e que a temperatura é uniforme. Porém, para avaliar a validade desta condição, necessita-se da sua condutividade térmica efetiva e, para isto assume-se um modelo de equilíbrio térmico local. A condutividade térmica efetiva $\lambda_{e\sigma}$ é definida em função das condutividades térmicas do gás λ_g e do sólido λ_s e da porosidade da fase gasosa γ , ou seja,

$$\lambda_{e\sigma} = f\left(\varepsilon_\gamma, \frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right) \quad (4.38)$$

Utilizando um modelo semi-empírico de Krupiczka (KAVIANY, 2001) tem-se.

$$\frac{\lambda_{e\sigma}}{\lambda_g} = \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right)^{0,28-0,757 \log(\varepsilon_g)-0,057 \log\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right)} \quad (4.39)$$

Para o monolito, as equações da conservação da energia nas fases sólida e gás requerem condutividades efetivas para cada fase. Devido à geometria periódica e uniforme do monolito na direção x , as condutividades efetivas das fases sólida e gasosa na direção x tornam-se

$$\lambda_{e,s} = (1 - \varepsilon_\beta) \lambda_s \quad (4.40)$$

$$\lambda_{e,g} = \varepsilon_\beta \lambda_g \quad (4.41)$$

O modelo macroscópico não necessita diretamente da condutividade na direção radial r . Porém, observa-se que o monolito, pela sua geometria, apresenta condutividade térmica efetiva anisotrópica.

As condutividades térmicas moleculares do gás e do sólido dependem da temperatura local.

4.1.4.2. Difusividade mássica efetiva

Os poros na matriz porosa do *washcoat* possuem geometria sinuosa, intercalada com alargamentos e gargantas, com áreas de secção transversal variável. O coeficiente de difusão de massa efetivo D_e leva em consideração que nem toda a área normal à direção do fluxo está disponível para a difusão das moléculas; que as trajetórias são sinuosas e que os poros são de áreas de secção transversal variável.

Um modelo simples baseado na Teoria do Raio Hidráulico (KAVIANY, 1998) que relaciona D_{ie} com a difusividade molecular D_{im} é

$$D_{ie} = \frac{D_{im} e_g}{t} \quad (4.42)$$

onde a tortuosidade τ leva em consideração a razão entre a distância real através de uma trajetória sinuosa típica no meio poroso e a distância aparente linear através do meio poroso.

Vários modelos permitem o cálculo da tortuosidade em função de parâmetros mais fundamentais do meio poroso. Dentre estes, o modelo de Merzedur e Kaviany (2002) foi desenvolvido especificamente para *washcoat*, e resultou em

$$\tau = \frac{\varepsilon_\gamma}{\left(1 - (1 - \varepsilon_\gamma)^{0,46}\right)} \quad (4.43)$$

Este será o modelo utilizado. A difusividade efetiva na direção radial é nula, visto que as paredes do substrato inerte são impermeáveis.

4.1.4.3. Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica modela o efeito das variações no valor local da velocidade (no nível do poro) na difusão axial de calor e espécies químicas na equação escrita em termos de médias volumétricas. Observa-se que a dispersão hidrodinâmica não é necessária quando (a) o perfil de velocidade no poro é plano, ou seja, não existe uma condição de escorregamento nulo nas paredes do poro, e (b) as equações de transporte são resolvidas de forma detalhada no nível do poro. O processo de obtenção das equações em termos de variáveis médias filtra as flutuações locais da velocidade em torno da média. Esta filtragem elimina informações importantes sobre a

influência destas variações locais de velocidade sobre o desenvolvimento dos campos das variáveis médias. Quando se resolve as equações de transporte em termos de variáveis médias, inclui-se, portanto, um termo adicional de difusividade nas direções onde existe escoamento que visa modelar os efeitos destas variações locais de velocidade no campo das variáveis médias. Aqui, utiliza-se um modelo de dispersão de Taylor-Aris, para canais circulares com escoamento laminar plenamente desenvolvido (KAVIANY, 2001). Neste modelo, a dispersão de massa axial é

$$D_{ix,m} = D_{im} \left(\frac{1}{48} Pe_D^2 \right) \quad (4.44)$$

onde o número de Peclet mássico baseado no diâmetro hidráulico do canal é

$$Pe_{D,m} = u_g \frac{D}{D_{im}} \quad (4.45)$$

A dispersão de calor axial é

$$D_{ix,t} = \alpha_g \left(\frac{1}{48} Pe_{Dt}^2 \right) \quad (4.46)$$

onde α_g é a difusividade térmica e o número de Peclet térmico baseado no diâmetro hidráulico do canal é

$$Pe_{D,t} = u_g \frac{D}{\alpha_g} \quad (4.47)$$

Devido à impermeabilidade das paredes do substrato inerte, a dispersão transversal é nula.

4.2 TAXA DE REAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL

Para a solução do modelo microscópico é necessário um mecanismo cinético e expressões para as taxas de reações elementares neste mecanismo cinético. A seguir, apresenta-se uma revisão dois mecanismos cinéticos disponíveis na literatura. Todos os trabalhos revisados apontam que uma cinética de Langmuir-Hinshelwood originalmente desenvolvida por Xu e Froment (a, 1989) e (FROMENT, 1990) apresenta melhor resultados quando comparado com

medições para uma grande gama de catalisadores e suportes. Inicialmente, apresenta-se o modelo de cinética de reforma de Xu e Froment. Após analisa-se o efeito da escolha dos parâmetros cinéticos fornecidos por diversos autores. Com base nesta análise seleciona-se conjunto de parâmetros a serem utilizados

4.2.1 Modelo de cinética de reforma a vapor.

Xu e Froment (a 1989) fizeram um trabalho experimental e teórico no qual eles desenvolvem um mecanismo cinético e ajustam as constantes cinéticas das reações químicas e as constantes cinéticas da adsorção a um conjunto de dados experimentais.

O catalisador utilizado foi de *spinel* Ni/MgAl₂O₄, com um conteúdo de níquel de 15,2%. O suporte poroso tinha uma porosidade de 0,528 e área superficial BET de 58 m²/g. O níquel fresco tinha área superficial de 9,3 m²/g_{cat}. As partículas, originalmente de diâmetro 10 mm, foram quebradas em partículas de 0,18 a 0,25 mm. O reator foi feito de aço inox (25-20 Cr-Ni) com diâmetro interno de 0,0107 m e o comprimento da zona de reação foi de 0,1 m. As condições utilizadas nos testes experimentais são apresentadas na Tabela 11.

Para a reforma de vapor, os autores utilizaram temperaturas e pressões menores do que as utilizadas na indústria. Gás hidrogênio foi adicionado à alimentação do processo para evitar a reoxidação do catalisador pelo vapor. Os experimentos foram realizados com diferentes tamanhos de catalisadores, para a reforma a vapor e para a reação de deslocamento água-gás. Demonstrou-se que não houve limitações de difusão internas significativas para os tamanhos de partículas de 0,17 a 0,25 mm. Os resultados também mostraram que as resistências externas de transferência de calor e massa eram desprezíveis.

Tabela 11 - Condições dos experimentos de reforma a vapor de metano sobre níquel em alumina de Xu e Froment (a 1989) .

Experimentos de reforma a vapor			
Pressão, bar	Razão molar H_2O/CH_4	Razão molar H_2/CH_4	Temperatura, K
5	5	1,25	773, 798, 823, 848
5	3	1,25	773, 798, 823, 848
10	3	1,25	773, 798, 823, 848
15	5	1,25	773, 798, 823, 848
3	5	1,25	773, 798, 823, 848
3	3	1,25	773, 798, 823, 848
Experimentos de deslocamento água-gás e metanação			
Pressão, bar	Razão molar H_2O/CH_4	Razão molar H_2/CH_4	Temperatura, K
8	---	1,0 e 0,5	573, 598, 623, 648, 673
10	---	1,0 e 0,5	573, 598, 623, 648, 673
3	---	1,0 e 0,5	573, 598, 623, 648, 673
10	---	1,0 e 0,5	573, 598, 623, 648, 673

De todos os mecanismos cinéticos estudados, somente dois foram escolhidos. Partiu-se dos seguintes pressupostos:

1. H_2O reage com os átomos de níquel superficiais, gerando oxigênio adsorvido e hidrogênio gasoso.
2. Metano é adsorvido nos átomos de níquel superficiais. O metano adsorvido ou reage com o oxigênio adsorvido ou é dissociado para formar radicais quimissorvidos como: CH_{3ad} , CH_{2ad} , CH_{ad} , C_{ad} .
3. A concentração dos sítios contendo radicais CH_{3ad} , CH_{2ad} , CH_{ad} , C_{ad} , é muito mais baixa do que a concentração dos sítios ativos.

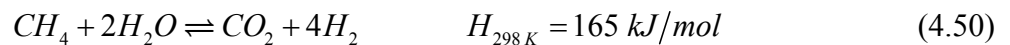
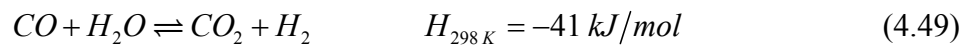
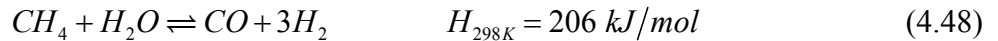
4. O oxigênio e os radicais adsorvidos reagem para formar CH_2O_{ad} , CHO_{ad} , CO_{ad} , CO_{2ad} .
5. O hidrogênio formado é diretamente entregue na fase gasosa e o hidrogênio gasoso está em equilíbrio com H_{ad} ou H_{2ad} .

Estes pressupostos levaram os autores a escrever o mecanismo detalhado listado na Tabela 12.

Tabela 12 - Mecanismo detalhado na reforma a vapor do metano. Fonte (XU e FROMENT, a 1989).

$H_2O + S$	$= O_{ad} + H_2$	(1)
$CH_4 + S$	$= CH_{4ad}$	(2)
$CH_{4ad} + S$	$= CH_{3ad} + H_{ad}$	(3)
$CH_{3ad} + S$	$= CH_{2ad} + H_{ad}$	(4)
$CH_{2ad} + O_{ad}$	$= CH_2O_{ad} + S$	(21)
$CH_2O_{ad} + S$	$= CHO_{ad} + H_{ad}$	(22)
$CHO_{ad} + S$	$= CO_{ad} + H_{ad}$	(23) r.d.s.; r_1
$CO_{ad} + O_{ad}$	$= CO_{2ad} + S$	(8) r.d.s.; r_2
$CHO_{ad} + O_{ad}$	$= CO_{2ad} + H_{ad}$	(25) r.d.s.; r_3
CO_{ad}	$= CO + S$	(7)
CO_{2ad}	$= CO_2 + S$	(10)
$2H_{ad}$	$= H_{2ad} + S$	(1- bis)
H_{2ad}	$= H_2 + S$	(1- bis)

A partir deste mecanismo uma cinética reduzida é obtida, assumindo que as seguintes reações globais definem a reforma a vapor de água:



Assumiu-se que estas três reações ocorrem pelos passos descritos no mecanismo detalhado. A taxa de reação foi escrita considerando que um passo do mecanismo detalhado é o passo controlador da taxa de reação de cada uma das três reações globais (4.48), (4.49) e (4.50). As taxas das reações globais ficam assim descritas em termos da concentração das espécies químicas adsorvidas. Estas concentrações foram então eliminadas usando as relações de equilíbrio da isoterma de Langmuir e um balanço dos sítios ativos, incluindo aqueles que ficam vazios e cobertos por espécies adsorvidas. As equações das taxas de reação das equações globais são expressas em termos de pressão parcial da fase gasosa acessível e contém um denominador resultante da adsorção das espécies reagentes. As três reações dividem os mesmos sítios ativos, portanto, as três equações têm o mesmo denominador. Este denominador atua como um inibidor das taxas de reação.

As taxas de reação das reações globais na nomenclatura de Xu e Froment tornam-se:

$$r_1 = \frac{\frac{k_{e1}}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_{e1}} \right)}{(DEN)^2} \left[\frac{kmol}{kg_{cat} h} \right] \quad (4.51)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_{e2}}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{e2}} \right)}{(DEN)^2} \left[\frac{kmol}{kg_{cat} h} \right] \quad (4.52)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_{e3}}{p_{H_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_{e3}} \right)}{(DEN)^2} \left[\frac{kmol}{kg_{cat} h} \right] \quad (4.53)$$

onde o termo de inibição é

$$DEN = 1 + K_{aCO} p_{CO} + K_{aH_2} p_{H_2} + K_{aCH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{aH_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (4.54)$$

Nestas equações, k_{ci} denota as constantes de cinética química, K_{ei} denota as constantes de equilíbrio químico e K_{ai} denota as constantes de equilíbrio de adsorção.

4.2.1.1. Parâmetros cinéticos e de adsorção

Dado que as pressões parciais de CH_4 e da H_2O foram baixas nos experimentos, tanto na reação de deslocamento água-gás, como na metanação, os coeficientes de cinética de adsorção K_{aCH_4} e K_{aH_2O} não puderam ser estimados significativamente a partir destes experimentos. No experimento da reforma de vapor, a reação de deslocamento água-gás fica muito perto do equilíbrio, portanto k_{c2} não pôde ser calculado significativamente sob estas condições. Os valores de k_{c2} foram determinados das reações de deslocamento de água vapor e da metanação analisadas individualmente. Além disso, para as condições de reforma a vapor, a pressão parcial do CO é relativamente baixa, entanto o valor de K_{aH_2} é baixo devido às altas temperaturas. Os valores de K_{aCH_4} foram, portanto, obtidos a partir dos dados das reações de deslocamento água-vapor e da metanação. Para nenhum dos casos foi possível estabelecer o valor do K_{aCO_2} e é esta a razão pela qual este valor não aparece no denominador das equações.

As equações propostas reproduziram os dados experimentais satisfatoriamente e os parâmetros estimados satisfizeram os comportamentos de Arrhenius. As constantes cinéticas foram então escritas na forma de Leis de Arrhenius referenciadas às temperaturas de referência $T_r = 648\text{ K}$ para k_{c1} , k_{c2} , k_{c3} , K_{aCO} e K_{aH_2} , e $T_r = 823\text{ K}$ para K_{aCH_4} e K_{aH_2O} .

Para as constantes de cinética química, tem-se

$$k_{ci} = A(k_i) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (4.55)$$

onde,

$$A(k_i) = k_{ci, T_r} \exp\left(\frac{E_i}{RT_r}\right) \quad (4.56)$$

Para as constantes cinéticas de adsorção tem-se

$$K_{aj} = A(K_{aj}) \exp\left(-\frac{\Delta H_j}{RT}\right) \quad (4.57)$$

onde,

$$K_{aj} = K_{aj,T_r} \exp \left[-\frac{\Delta H_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right] \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad (4.58)$$

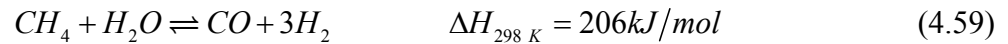
As energias de ativação e os parâmetros pré-exponenciais para a cinética química e de adsorção estão listados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros estimados para o modelo final de Xu e Froment (XU, 1989).

Parâmetros Cinéticos			Parâmetros de Adsorção			
Reação 1	Reação 2	Reação 3	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO
$E_{(1)}$ [kJ/mol]	$E_{(2)}$ [kJ/mol]	$E_{(3)}$ [kJ/mol]	$DH_{(CH_4)}$ [kJ/mol]	$DH_{(H_2O)}$ [kJ/mol]	$DH_{(H_2)}$ [kJ/mol]	$DH_{(CO)}$ [kJ/mol]
240,1	67,13	243,9	-38,28	88,68	-82,9	-70,65
$k_{cT(1)}$	$k_{cT(2)}$	$k_{cT(3)}$	$K_{aT(CH_4)}$	$K_{aT(H_2O)}$	$K_{aT(H_2)}$	$K_{aT(CO)}$
$1,842 \times 10^{-4}$	7,558	$2,193 \times 10^{-5}$	0,1791	0,4152	0,0296	40,91

4.2.1.2. Parâmetros de equilíbrio químico

Twigg (1989) forneceu expressões matemáticas para o cálculo das constantes de equilíbrio. Para a reforma de vapor, a constante de equilíbrio é dada conforme listado abaixo.

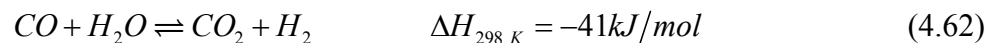


$$K_{el} = \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O}} \quad (4.60)$$

$$K_{el} = \frac{1}{\exp \left(Z \left(Z \left(Z \left(0,2513Z - 0,3665 \right) - 0,58101 \right) + 27,1337 \right) - 3,2770 \right)} \quad (4.61)$$

onde $Z = (1000/T) - 1$. Nesta expressão, T deve ser fornecido em K e p deve ser fornecido em atm. A constante de equilíbrio K_{el} terá unidade de atm².

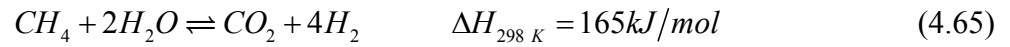
Para a constante de equilíbrio da reação de deslocamento água-vapor, tem-se:



$$K_{e2} = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \quad (4.63)$$

$$K_{e2} = \exp\left(Z\left(Z\left(0,63508 - 0,29353Z\right) + 4,1778\right) + 0,31688\right) \quad (4.64)$$

A constante de equilíbrio da reação de metanação é o produto das duas primeiras. Assim,



$$K_{e3} = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^4}{p_{CH_4} p_{H_2O}^2} \quad (4.66)$$

$$K_{e3} = K_{e1} K_{e2} \quad (4.67)$$

4.2.1.3. Velocidades de formação e destruição das espécies químicas

As velocidades de formação destruição das especies químicas são calculadas das taxas de reação das três reações químicas globais através de

$$r_{CH_4} = -(r_1 + r_3) \quad (4.68)$$

$$r_{H_2O} = -r_1 - r_2 - 2r_3 \quad (4.69)$$

$$r_{H_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \quad (4.70)$$

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (4.71)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (4.72)$$

Nas equações de Xu e Froment, a temperatura é fornecida em K , a pressão parcial em atm e desta forma as taxas de reação para cada espécie química resultam em unidades de variação de número de moles na unidade de tempo por concentração de catalisador no reator, especificamente, em $\text{kmol/s.kg}_{\text{cat}}$.

4.2.2 Análise dos parâmetros da cinética da reforma a vapor

A simulação da reforma a vapor do metano precisa de informações precisas sobre as constantes cinéticas do processo sobre cada catalisador. O processo não só envolve as dificuldades em eliminar ou modelar corretamente a transferência de massa e difusão entre a fase gasosa e a superfície catalítica, assim como dentro do catalisador, mas também, envolve diferentes reações simultâneas que são realizadas em série ou em paralelo, fazendo com que o fenômeno mude de um catalisador para outro. Por este motivo, as cinéticas reportadas na literatura mudam, dependendo não apenas da composição química do catalisador, mas também, do tamanho e forma do catalisador e das condições nas quais se realizaram os testes (HOANG, 2005). Existe ainda a possibilidade de o mecanismo mudar com a faixa de temperatura e pressão (ROSTRUP et al, 1993).

Vários autores compararam as previsões baseadas no modelo de Xu e Froment e em muitos casos modificaram os valores das constantes cinéticas e de equilíbrio para melhor correlacionar os valores medidos de taxa de reação.

Realizou-se aqui um estudo detalhado das cinéticas utilizadas por Elnashaie et al., 1989; Adris, Lim e Grace (1996); Barbieri e Di Maio (1997); Levent et al (1998); Hou e Hughes (2000); Xiu et al. (2002); Nielsen e Kaer (2003); Gallucci et al. (2003); Hoang et al. (2004), e Hoang et al. (2005) visando comparar os seus comportamentos, em relação a Xu e Froment (a 1989), e selecionar um conjunto de parâmetros para serem utilizados nas simulações subseqüentes.

As constantes propostas na literatura foram unificadas em unidades SI, a fim de utilizar temperatura em K, pressão parcial em Pa e fornecer as taxas de reação em $\text{kmol/s}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}$. Para as constantes de equilíbrio a análise comparou os resultados das constantes fornecidas pelos autores com aquelas fornecidas pelo programa STANJAN e utilizadas no capítulo 3. Para pressão total assumiu-se 1 atm e a temperatura foi variada de 500 K a 1200 K. As referências analisadas são identificadas nas figuras e tabelas seguintes como:

XF - Xu-Froment., EAU - Elnashaie-Adris-Ubaid-Soliman., ALG - Adris-Lim-Grace, BD - Barbieri-Di Maio, XSL - Xiu-Soares-Li-Rodrigues, NK - Nielsen-Kaer, GPB - Gallucci-Paturzo-Basile, HC - Hoang-Chan e HCD - Hoang-Chan-Ding.

Na Tabela 14, apresenta-se um resumo das condições nas quais foi realizada a reforma a vapor por cada autor citado.

Tabela 14 - Resumo das condições de teste utilizadas por cada autor

AUTOR	CONDIÇÕES			
	TEMPERATURA °C	PRESSÃO	TAXA VAPOR:METANO	OUTROS
XU FROMENT [00] XF1989	500 - 574 300 - 400	3 bar 5 bar 10 bar 15 bar	3,0:1 5,0:1	Ni/MgAl ₂ O ₄ Spinel BET 58 m ² 15,2%nickel
ELNASHAILE, ADRIS, UBAID, SOLIMAN. [00] EAU1990	526,85 - 926,85	0,1 - 1,5 MPa	1,0:1 2,0:1 3,0:1 6,0:1	rho cat 1225 kg/m ³ Molar Flux 3 kmol/h
ADRI, LIM, GRACE. [00] ALG1996	541 600 700 800	0,64 MPa 1,50 MPa	3,5:1	1-Porosidade 0,50%
BARBIERI, DI MAIO. [00] BD1997	300 500	136 kPa	3,0:1	Isobárico Isotérmico
HOU, HUGHES. [00] HH2001	474,85 524,85 549,85	120 kPa 300 kPa 450 kPa 600 kPa	4,0:1:1 5,5:1:1 7,0:1:1	Ni/ α -Al ₂ O ₃ BET 14,3(m ² /g) RhoC 3 g/cm ² Porositi 0,44
XIU, SOARES, LI, RODRIGUES. [00] XSL2002	450 650	445,7 kPa 125,7 kPa	6,0:1	comercial a base de níquel
NIELSEN KAER [00] NK2003	Características iguais que as de Xu eFroment 89			
GALLUCCI PATURZO BASILE [00] GPB2004	300 - 500	10e5 Pa 10e6 Pa	3:1 - 9:1	methane feed flow ate 1,21e-5 mol/s
HOANG CHAN [00] HC2004	300-1200	1 atm	A/F =3,5 W/F =1,5	9,8% Nickel space velocity 20000/h
HOANG CHAN DING [00] HCD2005	499,85 799,85	1,5 bar	2 - 5	níquel sulfide Ni-0309S wt Ni % = 9,8 155 m ² /g
	Residence time >3,6 kgcat-s/mol			

Esta tabela foi extraída da Tabela do anexo B, onde mais detalhes são apresentados em referencia a as cinéticas propostas por cada um dos autores como também mostra os valores originais fornecidos pelos estes e os valores convertidos para unidades homogêneas.

Na Tabela 15, mostra-se os valores das constantes de equilíbrio já convertidas para as unidades usadas na análise. A constante de equilíbrio mostrada na tabela foi calculada para uma temperatura de 1023 K.

Tabela 15 - Resumo das constantes de reação obtidas das referências listadas.

VARIAVEL	Cinética			Equilíbrio	Adsorção		
	ki=A(ki)exp(-Ei/RT)				Kj=A(Kj)exp(-Hj/RT)		
AUTOR		A(ki)	Ei	Ki (T = 1023 K)		A(Kj)	Hj
	R1	(kmol/kgcat-s)(Pa^0.5)	J/kmol	Pa^2	CO	1/Pa	J/kmol
	R2	(kmol/kgcat-s)(Pa^-1)	J/kmol	adm.	H2	1/Pa	J/kmol
	R3	(kmol/kgcat-s)(Pa^0.5)	J/kmol	Pa^2	CH4	1/Pa	J/kmol
					H2O	adm.	J/kmol
XU	R1	3,736E+14	2,401E+08	1,773E+11	CO	8,122E-10	-7,065E+07
FROMENT	R2	5,360E-03	6,713E+07	9,160E-01	H2	6,040E-14	-8,292E+07
	R3	9,019E+13	2,439E+08	1,624E+11	CH4	6,563E-09	-3,828E+07
XF 1989					H2O	1,770E+05	8,868E+07
ELNASHAILE,	R1	2,636E+15	2,401E+08	4,896E+11	CO	8,230E-11	-7,065E+07
ADRIS, UBAID,	R2	1,219E-03	6,713E+07	1,303E+00	H2	6,120E-15	-8,290E+07
SOLIMAN.	R3	6,361E+14	2,439E+08	6,378E+11	CH4	6,650E-10	-3,828E+07
EAU 1990					H2O	1,770E+05	8,868E+07
ADRIS,	R1	2,636E+15	2,401E+08	4,896E+13	CO	8,230E-11	-7,065E+07
LIM,	R2	1,219E-03	6,713E+07	1,303E+00	H2	6,120E-15	-8,290E+07
GRACE.	R3	6,361E+14	2,439E+08	6,378E+13	CH4	6,650E-10	-3,828E+07
ALG 1996					H2O	1,770E+05	8,868E+07
BARBIERI,	R1	3,711E+14	2,401E+08	7,735E+17	CO	8,230E-10	-7,065E+07
DI MAIO.	R2	5,431E-03	6,713E+07	1,173E+00	H2	6,120E-14	-8,290E+07
	R3	8,961E+13	2,439E+08	4,696E+11	CH4	6,650E-09	-3,828E+07
BD 1997					H2O	1,770E+05	8,868E+07
HOU,	R1			4,898E+11			
HUGHES.	R2			2,396E-04			
	R3			6,381E+11			
HH 2001							
XIU,	R1	1,629E-05	2,401E+08	5,028E+11	CO	4,038E-04	-7,065E+07
SOARES, LI,	R2	2,072E-08	6,713E+07	1,249E+00	H2	2,921E-07	-8,290E+07
RODRIGUES.	R3	1,939E-06	2,439E+08	6,282E+11	CH4	1,768E-06	-3,828E+07
XSL 2002					H2O	4,152E-01	8,868E+07
NIELSEN	R1	3,736E+14	2,401E+08	4,833E+22	CO	8,122E-10	-7,065E+07

KAER	R2	5,360E-03	6,713E+07	1,142E-02	H2	6,040E-14	-8,290E+07
	R3	9,019E+13	2,439E+08	5,518E+20	CH4	6,553E-09	-3,828E+07
					H2O	1,770E+05	8,868E+07
NK 2003							
GALLUCCI	R1	3,71111E+14	2,401E+08		CO	8,230E-10	-7,065E+07
PATURZO	R2	0,005430556	6,713E+07		H2	6,120E-14	-8,290E+07
BASILE	R3	8,96111E+13	2,439E+08		CH4	6,650E-09	-3,828E+07
GPB 2004		0	0,000E+00		H2O	1,770E+05	8,868E+07
HOANG	R1	3,73579E+14	2,401E+08	7,942E+17	CO	8,122E-10	-7,065E+07
CHAN	R2	0,005359542	6,713E+07	1,173E+00	H2	6,040E-14	-8,290E+07
	R3	9,01895E+13	2,439E+08	4,821E+11	CH4	6,563E-09	-3,828E+07
HC 2004		0	0,000E+00		H2O	1,770E+05	8,868E+07
HOANG	R1	8,000E+07	2,095E+08	7,757E+17	CO	8,004E-10	-3,665E+07
CHAN	R2	1,489E-06	7,020E+07	1,130E+00	H2	6,958E-14	-7,023E+07
DING	R3	1,892E+05	2,115E+08	5,043E+11	CH4	1,969E-08	-8,255E+07
HCD 2005					H2O	1,680E+04	8,577E+07

A análise dos valores da Tabela 15 revela, em alguns casos pequenas diferenças nos valores das constantes cinéticas e em outros casos, muitas ordens de magnitude de diferença. Isto suscitou a preocupação de analisar detalhadamente os valores fornecidos por estas constantes antes de adotar certo conjunto de constantes para as simulações.

4.2.2.1. Análise das constantes de equilíbrio

Valores obtidos do STANJAN (REYNOLDS, 1995) permitiram fazer uma comparação do comportamento das constantes de equilíbrio com a da temperatura. NK apresenta valores constantes para a constante de equilíbrio, não exibindo uma dependência com a temperatura razão, razão pela qual não foi considerado nesta análise.

Na Figura 44, apresenta-se a variação da constante de equilíbrio K_I (reação de reforma a vapor) com a temperatura calculada pelas expressões e constantes fornecidas pelos diferentes autores. A análise permite discriminar dois grupos. O primeiro acompanha os dados obtidos do STANJAN (XF-GPB-EAU-ALG-XSL), e o segundo grupo, composto pelas referências BD, HC e HCD, apresenta resultados com ordem de magnitude muito maior. Curiosamente, estes autores citam Xu e Froment (1989a) (XF) como referência.

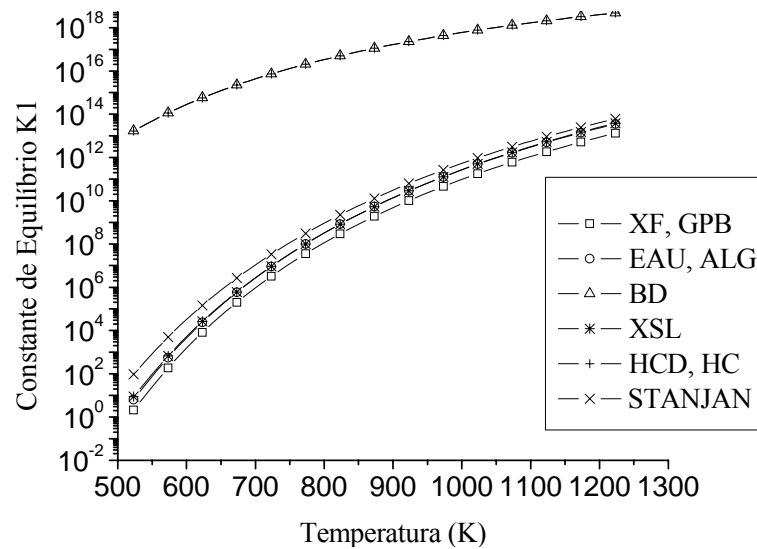


Figura 44 - Constante de equilíbrio K_1 .

Na Figura 45, apresenta-se a variação da constante de equilíbrio K_2 (reação de deslocamento água-gás) com a temperatura, calculada pelas expressões e constantes fornecidas pelos diferentes autores. Em baixas temperaturas as constantes propostas nas referências estão todas muito próximas, embora XF fique um pouco abaixo do agrupamento de linhas. Em altas temperaturas, as diferenças tornam-se cada vez mais evidentes, onde EAU, ALG e XS coincidem com o STANJAN, enquanto que BD, HC e HCD se agrupam na proximidade inferior. Finalmente XF, aparece no extremo inferior sem se afastar significativamente da média.

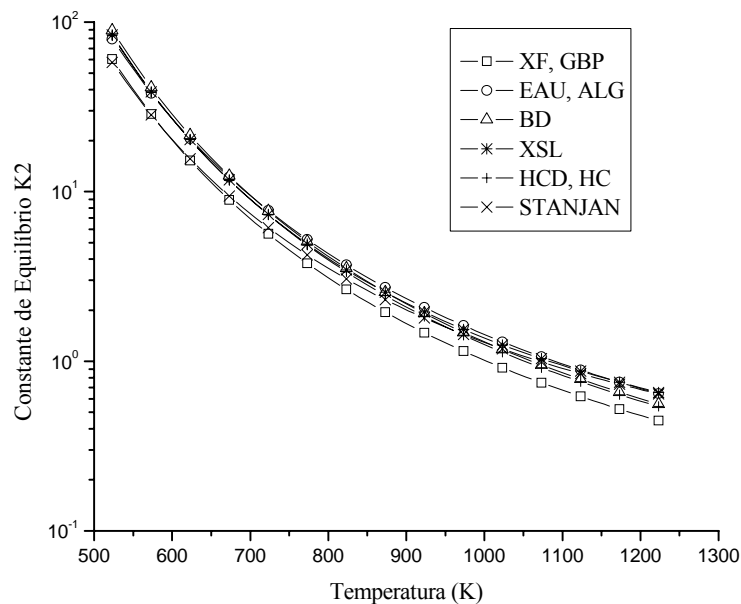


Figura 45 - Constante de equilíbrio K_2 .

Na Figura 46, apresenta-se a variação da constante de equilíbrio K_3 (reação de metanação) com a temperatura calculada pelas expressões e constantes fornecidas pelos diferentes autores. Esta constante é o produto das anteriores. Para esta reação os valores de XF novamente ficam em um limite inferior, no entanto, todas as constantes de equilíbrio reportadas têm um bom comportamento quando comparadas com o STANJAN (REYNOLDS, 1995).

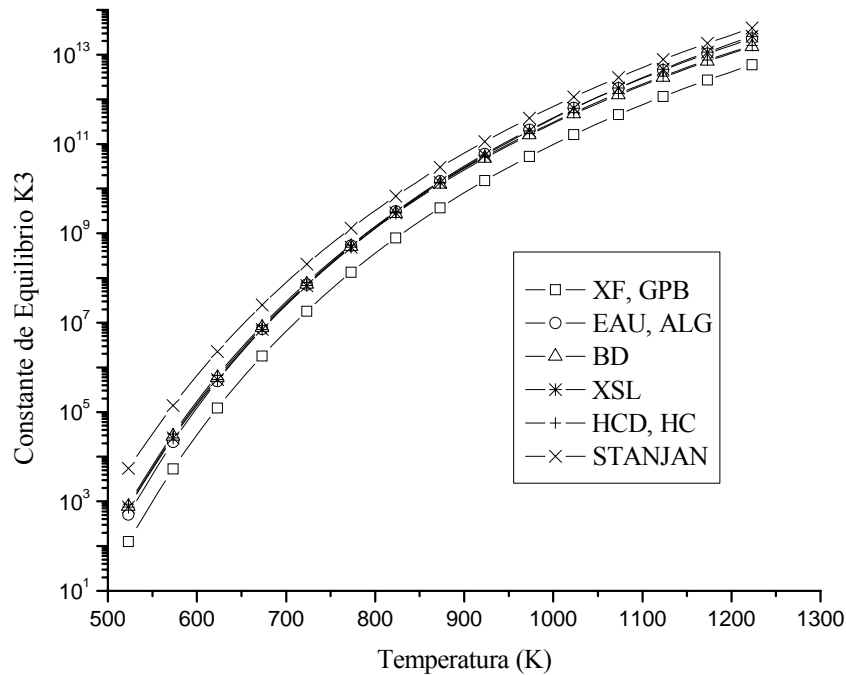


Figura 46 - Constante de equilíbrio K_3 .

Verifica-se que as expressões e constantes fornecidas por XF-GPB, EAU-ALG e XSL aproximam-se mais dos valores fornecidos pelo STANJAN. Assim, calculou-se um desvio relativo para avaliar qual destes conjuntos mais se aproxima dos valores do STANJAN. Este desvio relativo é dado por $[ABS(1 - K_{REF}/K_{STANJAN})]$.

Na Figura 47, mostra-se o desvio relativo para a constante de equilíbrio K_1 entre os valores calculados pelos autores e os fornecidos pelo STANJAN. As constantes de XLS e EAU-ALG foram as que mais se aproximaram do STANJAN. Destas, XLS apresenta um comportamento mais monotônico em toda a faixa de temperaturas analisadas.

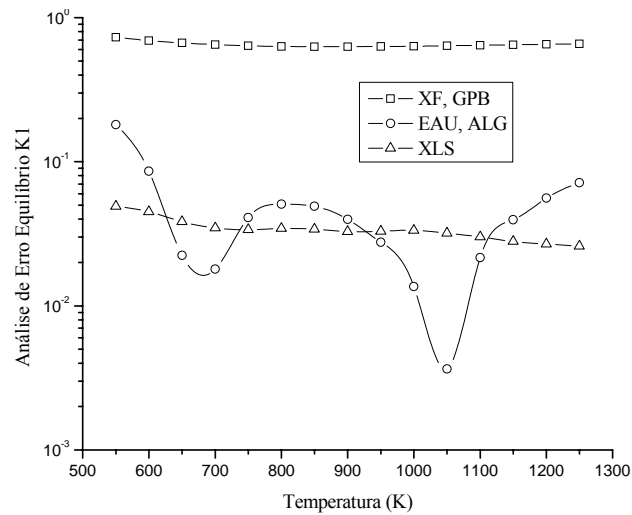


Figura 47 - Desvio da constante de equilíbrio K_1 com relação ao STANJAN.

Na Figura 48 mostra-se o desvio relativo para a constante de equilíbrio K_2 entre os valores calculados pelos autores e os fornecidos pelo STANJAN. As constantes de EAU-ALG foram as que mais se aproximaram do STANJAN. Entretanto, as constantes de XLS apresentam desvios relativos menores que 0,06 e um comportamento mais monotônico em toda a faixa de temperaturas analisadas.

Observa-se que os valores fornecidos por XSL são próximos ao do STANJAN e se comportam de maneira monotônica em toda a faixa de temperatura. Estes autores obtiveram estes dados de Twigg (1989) (TWIGG, 1989), que apresenta uma revisão detalhada da literatura das reações SRM e WGSR. Assim, escolheu-se este conjunto de expressões e constantes para prever a constante de equilíbrio nas simulações.

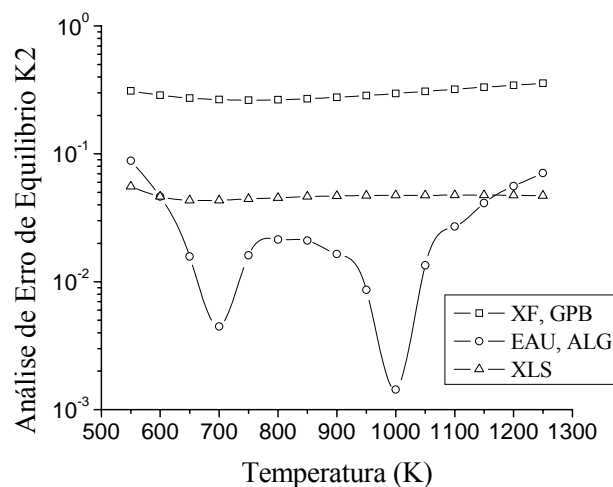


Figura 48 - Desvio da constante de equilíbrio K_2 com relação ao STANJAN.

4.2.2.2. Análise das constantes de cinética química

Três grupos distintos de parâmetros podem ser selecionados: XF-BD-XSL-NK-GPB-HC, EAU-ALG e HC-HCD. Dentro destes grupos, quando apenas uma constante diferia uma ordem de magnitude, a qual foi considerada apenas um erro tipográfico e foi corrigido.

Na Figura 49, observa-se a variação da constante cinética k_1 (reação de reforma a vapor) com a temperatura para cada uma das referências. Dos três grupos analisados, verifica-se que EAU-ALG fornecem valores maiores, mas próximos, enquanto que HCD fornecem valores muito inferiores. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que os catalisadores utilizados por estes últimos autores são diferentes dos catalisadores usados pelos outros autores.

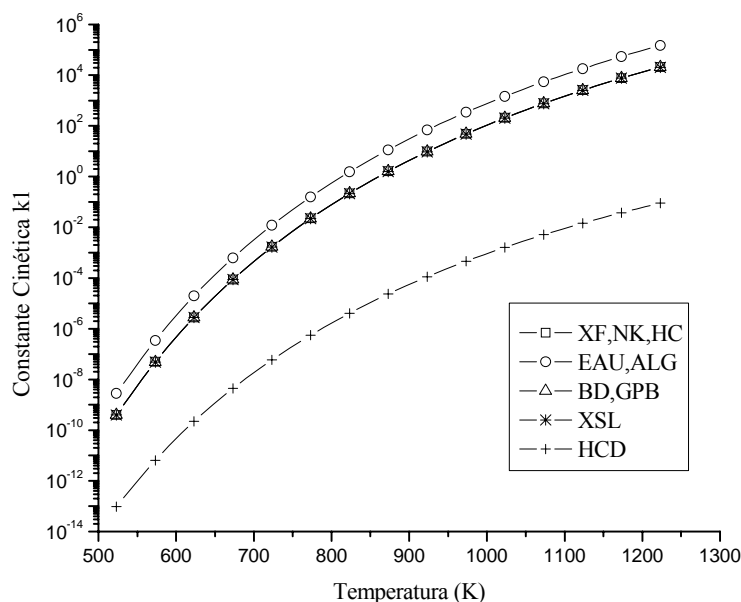


Figura 49 - Constante cinética k_1 .

Na Figura 50 observa-se a variação da constante cinética k_2 (reação de deslocamento água-gás) com a temperatura para cada uma das referências. Novamente, dos três grupos analisados, verifica-se que EAU-ALG fornecem valores próximos embora menores, enquanto que HC-HCD fornecem valores muito inferiores. Observa-se que para todas as constantes cinéticas de HCD são verificadas energias de ativação muito próximas, porém, menores que as de XF. Segundo conclui os autores, isto se deve ao fato de que o catalisador utilizado por eles é mais ativo do que o utilizado por XF. Por outro lado, quando observados os coeficientes pré-exponenciais, estes distam muitas ordens de grandeza dos valores apresentado por XF.

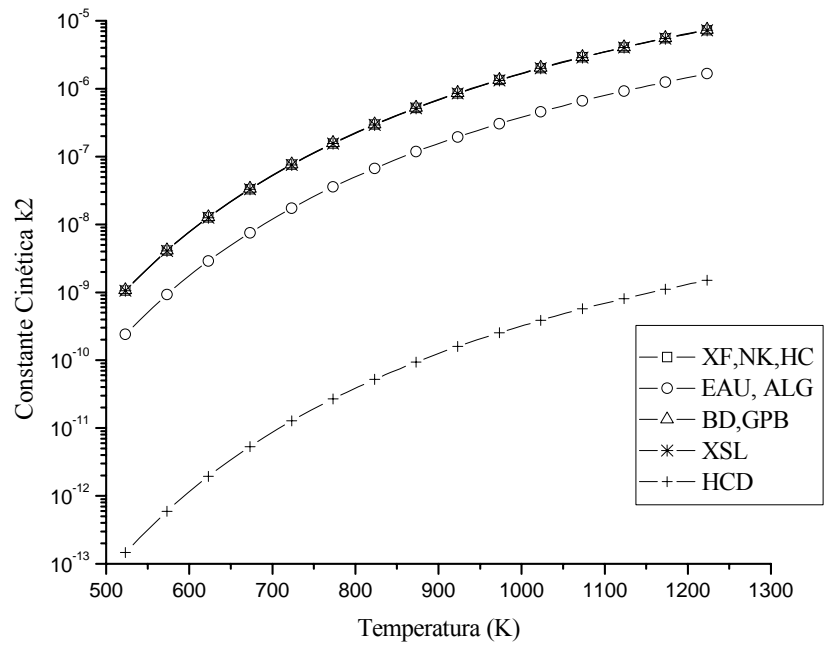


Figura 50 - Constante cinética k_2 .

Na Figura 51 observa-se a variação da constante cinética k_3 (reação de metanação) com a temperatura para cada uma das referências. Da mesma maneira que na constante k_1 , EAU-ALG reportam os maiores valores, colocando-se uma ordem de grandeza acima do segundo grupo, enquanto que os resultados de HCD ficam várias ordens de magnitude abaixo.

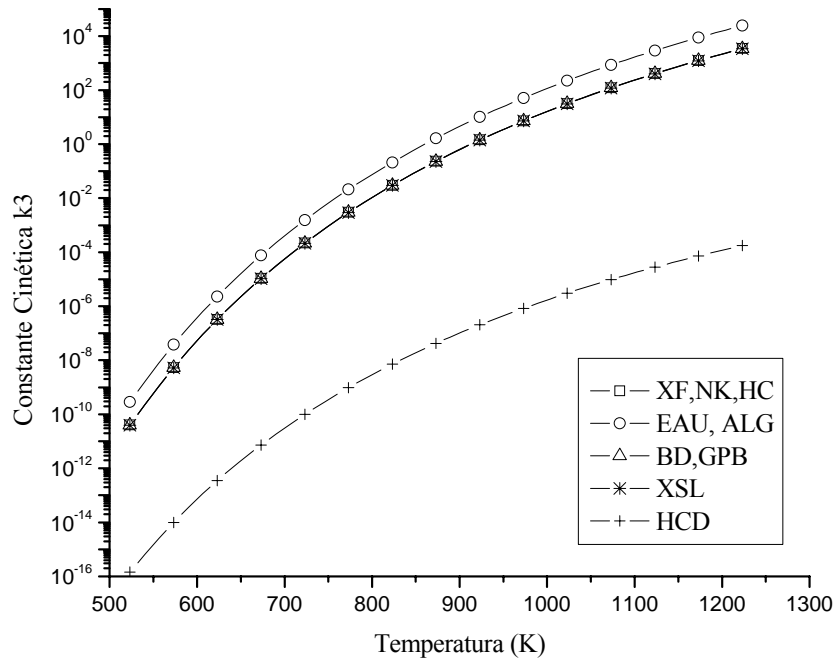


Figura 51 - Constante cinética k_3 .

4.2.2.3. Análise das constantes de adsorção

Na análise das constantes de adsorção das diferentes referências, novamente são observados três grupos. Na Figura 52, observa-se a variação da constante de adsorção do CO, K_{CO} , com a temperatura para cada uma das referências. Observa-se novamente que EAU-ALG fornece valores menores que XF-NK-HC-BD-GPB-XSL, enquanto que a referencia HCD fornece valores muito menores.

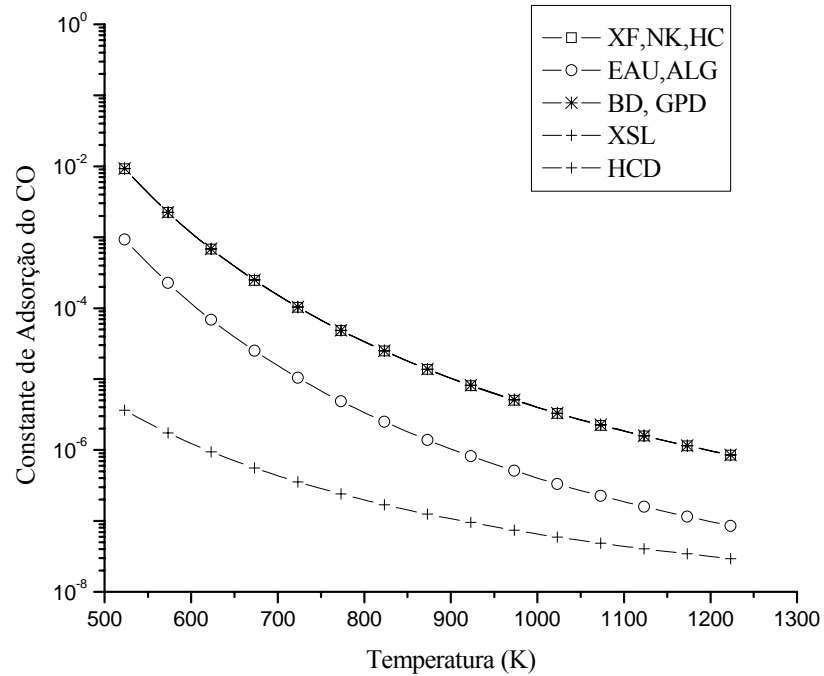


Figura 52 - Constante de adsorção de CO, K_{CO} .

Na Figura 53, observa-se a variação da constante de adsorção do H_2 , K_{H_2} , com a temperatura para cada uma das referências. Observa-se que EAU-ALG fornecem valores próximos a HCD, porém, menores que os fornecidos por XF-NK-HC-BD-GPB-XSL.

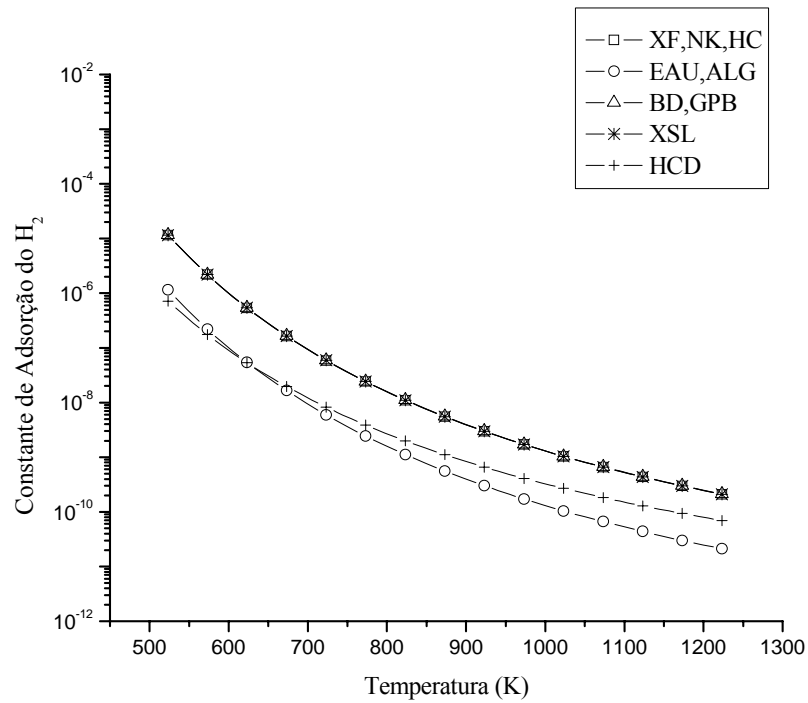


Figura 53 - Constante de adsorção do H_2 , K_{H_2} .

Na Figura 54, observa-se a variação da constante de adsorção do CH_4 , K_{CH_4} , com a temperatura para cada uma das referências. Observa-se que EAU-ALG fornece valores menores que XF-NK-HC-BD-GPB-XSL, enquanto que a referencia HCD fornece valores muito maiores, invertendo o comportamento observado nas constantes anteriores.

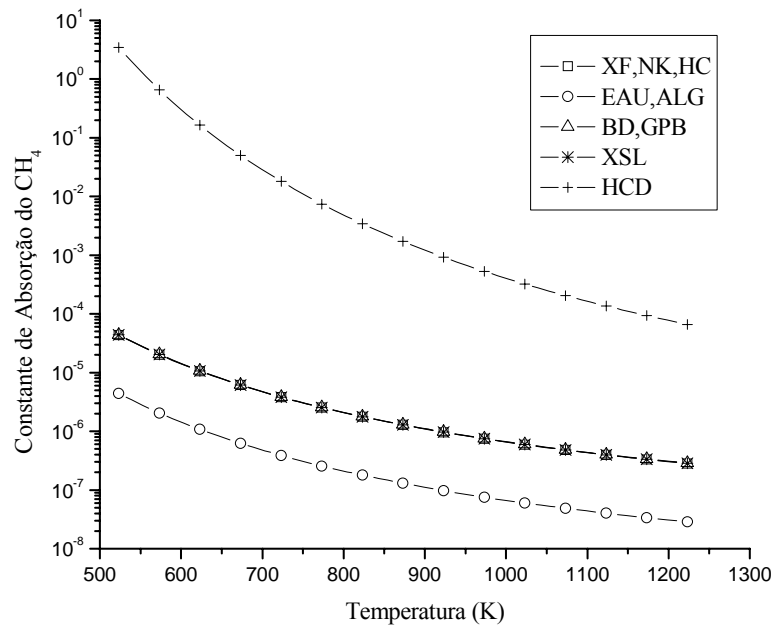


Figura 54 - Constante de adsorção do CH_4 , K_{CH_4} .

Na Figura 55 observa-se a variação da constante de adsorção do H_2O , K_{H_2O} , com a temperatura para cada uma das referências. Observa-se somente um desvio dos valores de HCD em relação a EAU-ALG e XF-NK-HC-BD-GPB-XSL.

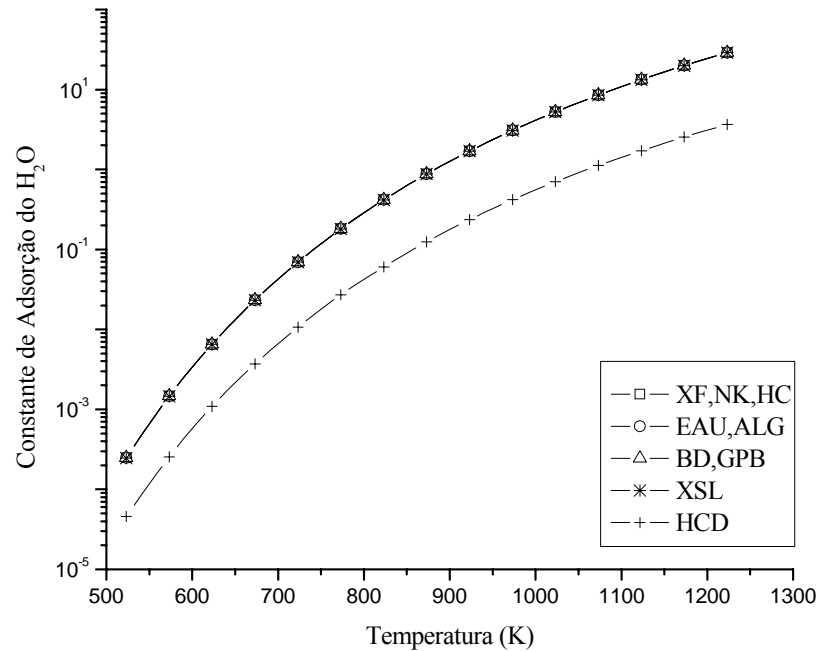


Figura 55 - Constante de adsorção de H_2O , K_{H_2O} .

4.2.2.4. Análise das taxas de reação

Após ter avaliado o comportamento das constantes de equilíbrio, cinéticas e de adsorção em diferentes temperaturas e para cada uma das referências, estas foram aplicadas nas expressões para as taxas das reações elementares para determinadas condições de pressão parcial das espécies químicas. Isto foi realizado a fim de verificar se existe uma compensação das diferenças nas diversas constantes no valor final para as taxas de reação. Na Figura 56, apresenta-se a variação da taxa de reação da reforma com a temperatura para cada uma das referências. A taxa de reação da reforma avança para frente (formando CO e H_2) somente em temperaturas acima de $500^{\circ}C$, razão pela qual na figura aparece só a partir deste limite inferior. A medida que segue aumentando a temperatura a reação apresenta um melhor desempenho. Na faixa inicial, porém, ocorrem as maiores mudanças, razão pela quais estas faixas são preferidas em relação àquelas onde começa a reação começa a se estabilizar com a temperatura. Observa-se que os resultados ainda se agrupam em três grupos, como anteriormente.

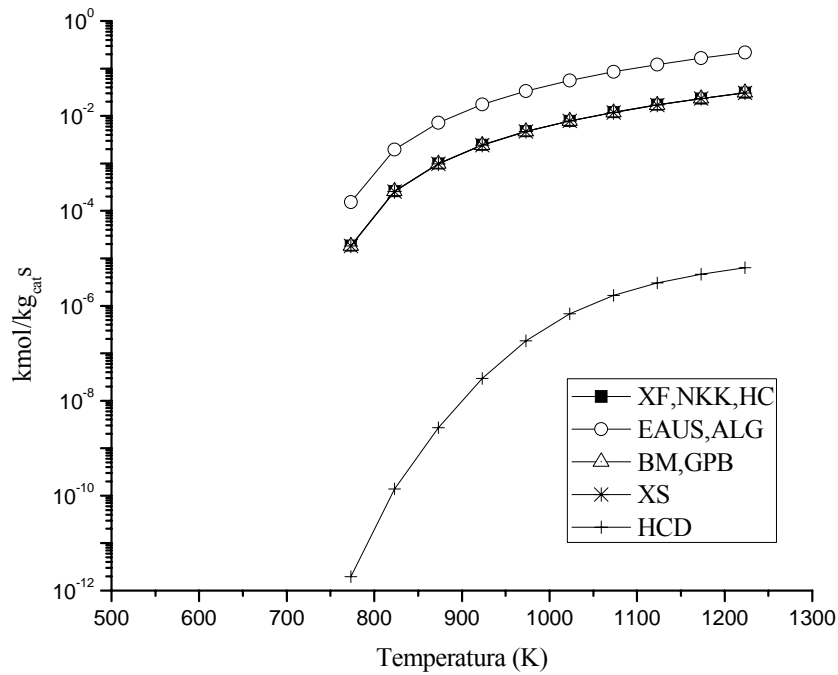


Figura 56 - Análise da taxa de reação (1), r_l SRM.

Na Figura 57, apresenta-se a variação da taxa de reação da reação de deslocamento água-gás com a temperatura para cada uma das referências. O caráter exotérmico desta reação fica evidente quando se observa um máximo de produção em uma temperatura intermediária de aproximadamente 550°C. Os valores calculados por HCD, além de serem menores que os valores calculados pelas outras referências, ainda apresentam um máximo em temperaturas mais elevadas.

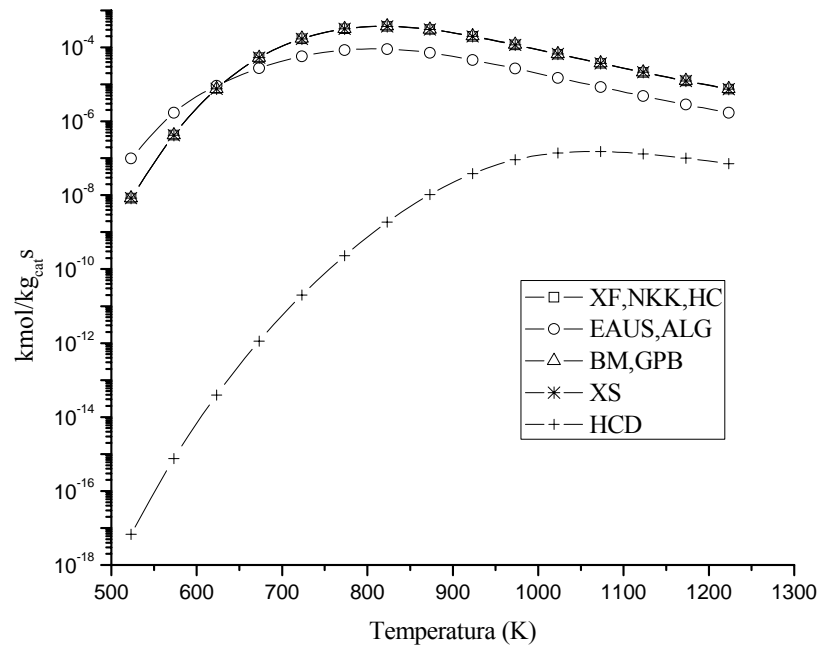


Figura 57 - Análise da taxa de reação (2), r_2 WGSR.

Na Figura 58, apresenta-se a variação da taxa de reação de metanação com a temperatura para cada uma das referências. O comportamento desta reação é muito parecido com a taxa de reação de reforma, mas a reação de metanação começa sua produção aproximadamente em 450 °C, uma temperatura um pouco mais baixa que a temperatura inicial da reforma. Crescimentos similares àquela evidenciam igualmente sua natureza exotérmica. Acima dos 800°C um relativamente pequeno aumento de taxa é observado, sendo, possivelmente, desnecessário trabalhar em temperaturas mais elevadas.

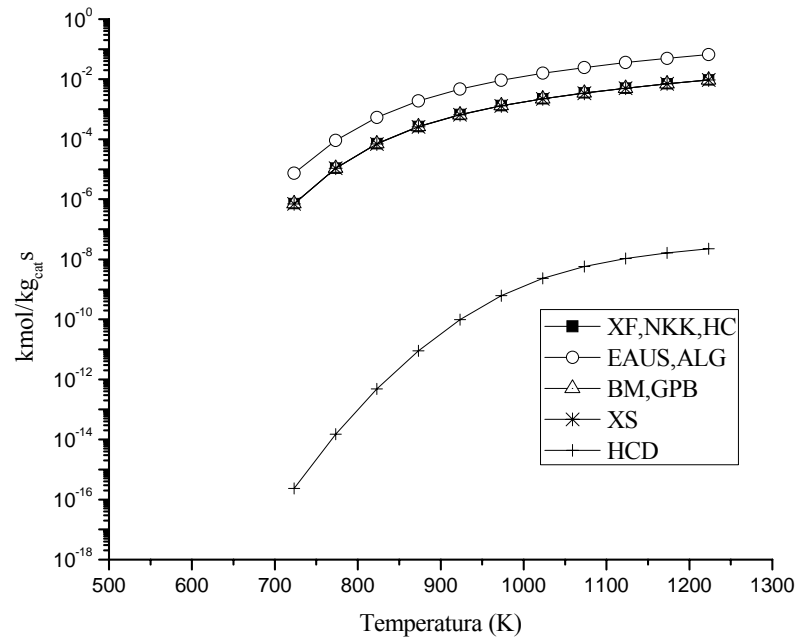


Figura 58 - Análise da taxa de reação (3), r_3 Metanação.

A partir das taxas de reação elementares para cada reação química, podem ser calculadas as taxas de formação e destruição de espécies químicas.

Na Figura 59, apresenta-se a variação da taxa de destruição do CH_4 em função da temperatura. Para maior facilidade de apresentação, os valores correspondem ao valor absoluto da taxa de reação. O ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe formação de metano.

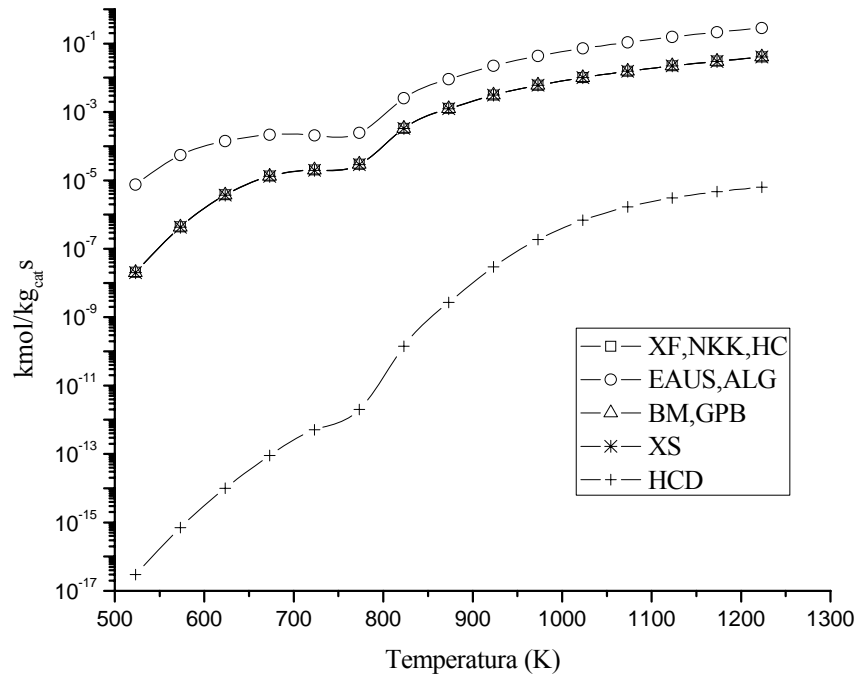


Figura 59 - Taxa de destruição do CH₄ em valor absoluto. O ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe formação de metano.

Na Figura 60, apresenta-se a variação do valor absoluto da taxa de formação do H₂. Novamente, o ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe desaparecimento do hidrogênio.

Este desaparecimento ocorre pela reação inversa de reforma a vapor e metanação.

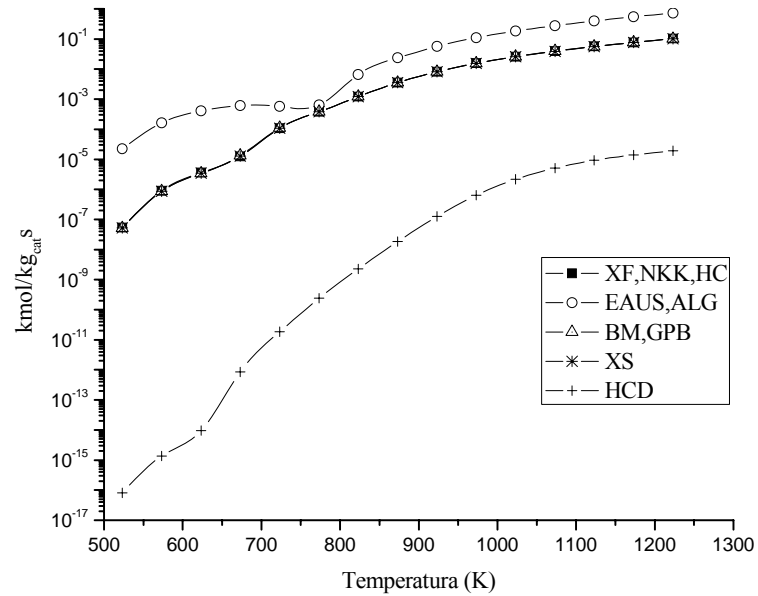


Figura 60 - Taxa de formação do H_2 , em valor absoluto. O ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe destruição do hidrogênio.

Na Figura 61, apresenta-se a variação do valor absoluto da taxa de formação do CO em função da temperatura. O ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe destruição do monóxido de carbono.

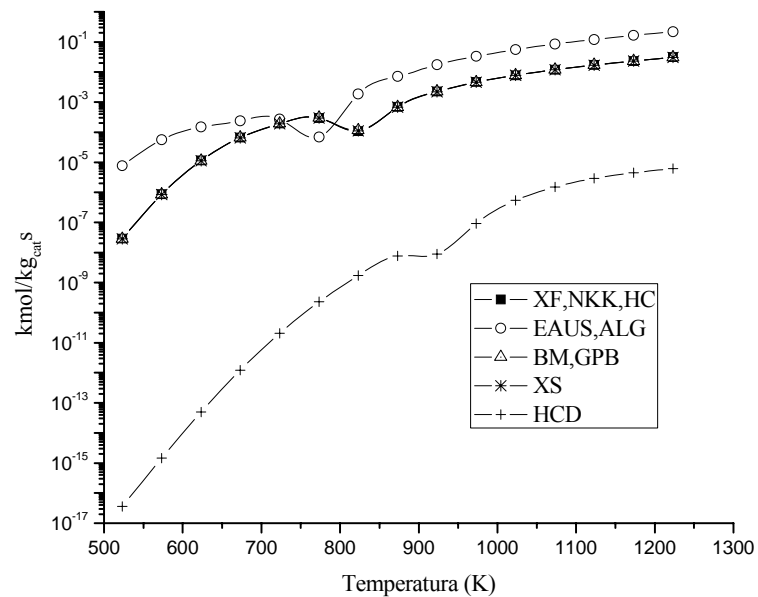


Figura 61 - Taxa de formação do CO , em valor absoluto. O ponto de inflexão nas curvas indica o valor de temperatura abaixo do qual existe destruição do CO .

Na análise acima, observa-se três grupos que apresentam comportamentos distintos, que se refletem inclusive na taxa de formação-destruição de espécies químicas. Na Tabela 16, apresenta-se um resumo do comportamento observado nas constantes de cinética e de adsorção.

Tabela 16 - Comportamento dos valores das constantes calculadas pelos grupos das referências analisados.

Posição	Constantes cinéticas			Constantes de adsorção			
	k_1	k_2	k_3	K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_4}	K_{H_2O}
Superior	G2	G1	G2	G1	G1	G3	G1+G2
Médio	G1	G2	G1	G2	G3	G1	
Inferior	G3	G3	G3	G3	G2	G2	G3
G1= XF-BD-XSL-NK-GPB-HC			G2= EAU-ALG			G3= HCD	

As referencias EAU-ALG e HCD demonstram ter utilizado diferentes catalisadores do que o grupo no qual está incluído Xu e Froment, por isto não serão consideradas estas cinéticas, mas serão adotadas as constantes de XF-BD-XSL-NK-GPB-HC.

4.3 PARÂMETROS DE ACOMPANHAMENTO E DE EFICIÊNCIA DA REAÇÃO

O acompanhamento da reação a medida que esta ocorre ao longo do reator pode ser verificado através da conversão, da produção (*yield*) e da seletividade em relação a alguma espécie química. A importância da transferência de massa quando comparada com a cinética química em controlar as taxas de conversão geralmente é quantificada por meio de dois parâmetros: o módulo de Thiele ϕ_n e os fatores de efetividade interna η , e de efetividade global. Estes parâmetros são definidos a seguir.

4.3.1 Parâmetros de acompanhamento da reação

Conversão

A conversão local é definida como o número de moles de um componente k destruído até certa posição x ao longo do reator em relação ao número de moles deste componente na entrada do reator. Para o metano, pode-se escrever

$$\eta_{x,CH_4} = \frac{c_{g,i}X_{CH_4,i} - c_{g,x}X_{CH_4,x}}{c_{g,i}X_{CH_4,i}} \quad (4.73)$$

onde o subscrito i indica as condições na entrada do reator e o subscrito x indica as condições em uma certa posição x no reator.

A conversão total é dada pelas condições na saída do reator, ou seja,

$$\eta_{L,CH_4} = \frac{c_{g,i}X_{CH_4,i} - c_{g,L}X_{CH_4,L}}{c_{g,i}X_{CH_4,i}} \quad (4.74)$$

onde o subscrito L indica condições na saída do reator.

Produção

A produção local é uma medida relativa da produção de uma espécie química k em relação à destruição de um reagente principal. Assumindo que o metano é o reagente de referência, a produção local de k é dada pela razão entre as taxas de reação locais molares, ou seja,

$$y_{x,k} = \frac{\frac{dn_k}{dt}}{\frac{dn_{CH_4}}{dt}} \quad (4.75)$$

A produção global pode ser definida de duas maneiras. A primeira definição é a produção total da espécie química i por mol de metano na entrada do reator, ou seja,

$$y_{L,k}^1 = \frac{c_{g,L}X_{k,L} - c_{g,i}X_{k,i}}{c_{g,i}X_{CH_4,i}} \quad (4.76)$$

A segunda definição é a produção total da espécie química i por mol de metano convertido ao longo do reator, ou seja,

$$y_{L,k}^2 = \frac{c_{g,L}X_{k,L} - c_{g,i}X_{k,i}}{c_{g,i}X_{CH_4,i} - c_{g,L}X_{CH_4,L}} \quad (4.77)$$

Neste trabalho, adota-se a definição 1.

Seletividade

A seletividade local é uma medida relativa da produção de uma espécie química k em relação à produção de uma outra espécie química, normalmente, indesejada. A espécie química mais importante é o hidrogênio e o monóxido de carbono é uma espécie química indesejada. Assim, a seletividade local do H_2 em relação ao CO é definida por

$$S_{x,H_2} = \frac{\frac{dn_k}{dt}}{\frac{dn_{CH_4}}{dt}} = \frac{y_{x,H_2}^2}{y_{x,CO}^2} \quad (4.78)$$

A seletividade global é dada pelas condições de produção total no reator, ou seja,

$$S_{L,H_2} = \frac{c_{g,L}X_{H_2,L} - c_{g,i}X_{H_2,i}}{c_{g,L}X_{CO,L} - c_{g,i}X_{CO,i}} \quad (4.79)$$

Espera-se que a seletividade do H_2 em relação ao CO seja a maior possível nas condições de reforma.

4.3.2 Parâmetros de Eficiência

Módulo de Thiele

O módulo de Thiele ϕ_n , ou número de Damkohler, representa uma relação entre a taxa de reação local e o fluxo difusivo local de certa espécie química em um reator. Na realidade, a quantidade ϕ_n^2 é que possui esta interpretação. Para uma reação de único passo de ordem n ocorrendo no interior de uma partícula catalítica esférica, tem-se

$$\phi_n^2 = \frac{k_n c_{As}^{n-1} \rho_c S_a R^2}{D_e} = \frac{k_n c_{As}^{n-1} \rho_c S_a R}{D_e \left[\frac{(c_{As} - 0)}{R} \right]} = \frac{\text{uma taxa de reação superficial}}{\text{uma taxa de difusão}} \quad (4.80)$$

onde k_n é constante cinética da reação, c_{As} é concentração na superfície, ρ_c é concentração do catalisador, S_a é área superficial do catalisador por unidade de massa do mesmo, R é o raio externo da partícula e D_e é a difusividade efetiva na partícula.

Nota-se que valores elevados do módulo de Thiele indicam que a taxa de conversão da espécie química A é controlada pela difusão interna, do contrário, é controlada pela cinética química.

Aqui, como o mecanismo de reação é complexo, calcula-se o módulo de Thiele da mesma forma que este seria calculado para valores experimentais de taxa de reação local. Assim, define-se

$$\phi_k^2 = \frac{\dot{m}_{k,\beta\sigma} L_w}{M_k c_{g,\beta\sigma} X_{k,\beta\sigma} D_{ek}} \quad (4.81)$$

onde $\dot{m}_{k,\beta\sigma}$ é o fluxo de massa do componente k na interface $\beta\sigma$, L_w é a espessura do *washcoat*, M_k é a massa molecular do componente k , $c_{g,\beta\sigma}$ é a concentração molar na interface $\beta\sigma$, $X_{k,\beta\sigma}$ é a fração molar do componente k na interface $\beta\sigma$ e D_{ek} é a difusividade efetiva do componente k . Todas estas variáveis são avaliadas localmente.

Fator de efetividade interna

O fator de efetividade interna é definido como a razão entre a taxa de reação local no canal e a taxa de reação que ocorreria se a totalidade da superfície interna do *washcoat* fosse submetida à concentração superficial do *washcoat*. A magnitude do fator de efetividade indica a importância relativa da resistência à difusão no meio catalítico como fator controlador das taxas de conversão.

Pode-se calcular o fator de efetividade interno do *washcoat* como

$$\eta = \frac{\dot{m}_{k,\beta\sigma}}{(\dot{m}_{k,\beta\sigma})_{\max}} \quad (4.82)$$

onde $\dot{m}_{k,\beta\sigma}$ é o fluxo de massa do componente k na interface $\beta\sigma$ e $(\dot{m}_{k,\beta\sigma})_{\max}$ é o fluxo de massa máximo que ocorreria na interface $\beta\sigma$ quando a difusividade efetiva do *washcoat* tende para infinito.

Numericamente, torna-se mais simples avaliar $(\dot{m}_{k,\beta\sigma})_{\max}$ por

$$(m_{k,\beta\sigma})_{\max} = \int_0^{L_w} w_{r,k} dz \quad (4.83)$$

onde $w_{r,k}$ é a taxa de reação volumétrica no interior do *washcoat* avaliada para as concentrações na interface $\beta\sigma$ ($X_{k,\beta\sigma}$).

Masel (2002) sugere que o fator de efetividade seja chamado de fator de transferência de massa, já que quando o valor de η é pequeno, a taxa de conversão se torna limitada pela transferência de massa por difusão. Nessas condições, pouco se pode fazer para melhorar o catalisador, a menos que a taxa de transferência de massa seja acelerada. Por outro lado, com η é grande, a taxa de reação é lenta quando comparado com a taxa de difusão, logo existe a necessidade de se trabalhar o catalisador. Ainda, segundo o autor, o fator de transferência de massa não mede a efetividade de um catalisador. Um bom catalisador pode ter um fator de transferência de massa baixo, enquanto que um mal catalisador pode ter um alto fator de transferência de massa (MASEL, 2002). Aqui, no entanto, manteremos a nomenclatura clássica.

Fator de efetividade global.

O fator de efetividade global é definido como a razão entre a taxa de reação local no canal e a taxa de reação que ocorreria se a totalidade da superfície interna do *washcoat* fosse submetida à concentração existente no canal. Em relação ao fator de efetividade interna, este fator inclui a resistência à transferência de massa no canal.

Pode-se calcular o fator de efetividade global como

$$\eta = \frac{\dot{m}_{k,\beta\sigma}}{(\dot{m}_{k,\beta\sigma})_{\max}} \quad (4.84)$$

onde $\dot{m}_{k,\beta\sigma}$ é o fluxo de massa do componente k na interface $\beta\sigma$ e $(\dot{m}_{k,\beta\sigma})_{\max}$ é o fluxo de massa máximo que ocorreria na interface $\beta\sigma$ quando a difusividade molecular na fase gasosa tende para infinito. Neste caso, ambas as transferências de massa por convecção superficial no canal e por difusão no *washcoat* tendem a infinito.

Numericamente, torna-se mais simples avaliar $(\dot{m}_{k,\beta\sigma})_{\max}$ por

$$(m_{k,\beta\sigma})_{\max} = \int_0^{L_w} w_{r,k} dz \quad (4.85)$$

onde $w_{r,k}$ é a taxa de reação volumétrica no interior do *washcoat* avaliada para as concentrações no canal ($X_{k,\beta}$).

Número de Biot

O número de Biot mede a magnitude da resistência por difusão comparada com a resistência por convecção superficial. Enquanto que os fatores de atividade se relacionam com as taxas de reação química, o número de Biot se relaciona somente com as taxas de transporte.

O número de Biot térmico local pode ser definido como

$$Bi_t = Bi_t = \frac{L_w / \lambda_e A}{1 / \bar{h}_{sg} A} = \frac{L \bar{h}_{sg}}{\lambda_e} \quad (4.86)$$

onde \bar{h}_{sg} é o coeficiente de transferência de calor por convecção no canal e λ_e é a condutividade térmica efetiva do *washcoat* com comprimento característico L_w .

Analogamente, pode-se definir o número de Biot mássico como sendo uma relação entre a resistência de transferência de massa por difusão no *washcoat* e a resistência de transferência de massa por convecção na superficial no canal, obtendo-se

$$Bi_m = \frac{h_m L_w}{D_e} \quad (4.87)$$

onde h_m é o coeficiente de transferência de massa por convecção no canal, e $D_{e,i}$ é a difusividade efetiva da espécie química i no *washcoat* com comprimento característico L_w . Aqui, utilizou-se a difusividade e o coeficiente de transferência de massa para o metano, como sendo representativo das outras espécies químicas.

4.4 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO E DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES

O método de solução consiste em iterar entre o modelo microscópico e o modelo macroscópico até que uma solução em regime permanente seja alcançada. As equações de conservação em ambos os modelos são resolvidas por um método de volumes finitos (MALISKA, 2004).

Todas as equações de conservação podem ser escritas na forma genérica:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha\phi_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\beta\phi_i) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\gamma \frac{\partial\phi_i}{\partial x}\right) + \dot{S}_\phi \quad (4.88)$$

Na Tabela 17, apresenta-se os termos desta equação quando aplicados à conservação da massa, da massa das espécies químicas e da energia nas fases gasosa e sólida.

Tabela 17 - Termos na equação de conservação genérica.

Equação		\square	\square	\square	\square	S_ϕ
Massa	Gás	1	ρ_g	$\rho_g u_g$	0	0
Espécies		Y_i	$\varepsilon_\beta \rho_g$	$\varepsilon_\beta \rho_g u_g$	$\varepsilon_\beta \rho_g (D_{im} + D_{x,m})$	$\varepsilon_\beta \dot{W}_i$
Energia	Gás	T_g	$\varepsilon_\beta \rho_g C p_g$	$\varepsilon_\beta \rho_g u_g C p_g$	$\varepsilon_\beta (\lambda_g + \rho_g C p_g D_{x,T})$	$\left[h_{sg} \left(\frac{S_{\beta\sigma}}{\varepsilon_\beta} \right) (T_s - T_g) \right] \varepsilon_\beta$
	Sólido	T_s	$(1 - \varepsilon_\beta) \rho_s C p_s$	\sim	$(1 - \varepsilon_\beta) \lambda_s$	$\left[h_{sg} \left(\frac{S_{\beta\sigma}}{\varepsilon_\beta} \right) (T_s - T_g) \right] (1 - \varepsilon_\beta)$ $+ (\Delta h_{r,i} \dot{W}_i) \varepsilon_\beta$ $+ \left[\frac{h_e P_m}{A_m} (T_s - T_\infty) \right]$

As equações são discretizadas em um método de volumes finitos com malha uniforme e para a interpolação dos fluxos nas interfaces, utilizou-se um modelo de Lei da Potência

(PATANKAR, 1980). Na Figura 62, mostra-se uma malha uniforme típica para um método de volumes finitos.

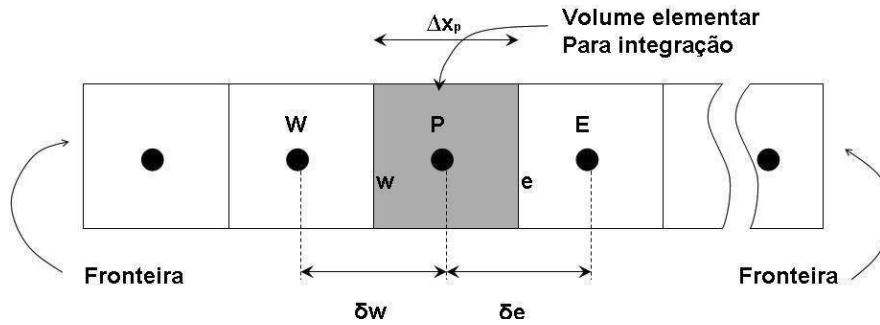


Figura 62 - Malha e volume de controle interno no método de volumes finitos padrão.

Na Figura 63, mostra-se um esquema das malhas numéricas utilizadas nas duas escalas. Os pontos superiores da malha representam o problema unidimensional no monolito (fases β e σ). Os pontos abaixo, representam a seqüência de domínios unidimensionais no *washcoat* discretizados por malhas uniformes. Nota-se que a dimensão dos pontos das malhas não está em escala. Na parte superior e em direção horizontal, mostra-se os pontos na interface $\beta\sigma$ que acoplam os dois modelos (macro e micro). O modelo macroscópico é resolvido utilizando os fluxos na interface como termo fonte de reação química. Então, a partir destes fluxos calcula-se as concentrações na interface. Estas concentrações, são usadas, por sua vez, na solução do modelo microscópico, um para cada volume de controle macroscópico.

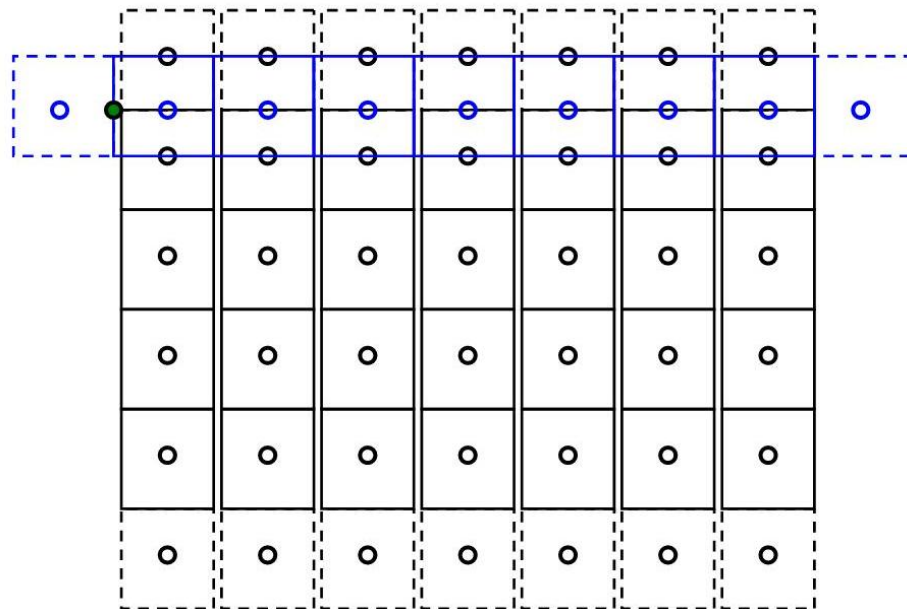


Figura 63 - Domínios e acoplamento dos dois modelos

Na Figura 64, mostra-se o algoritmo geral de solução do problema.

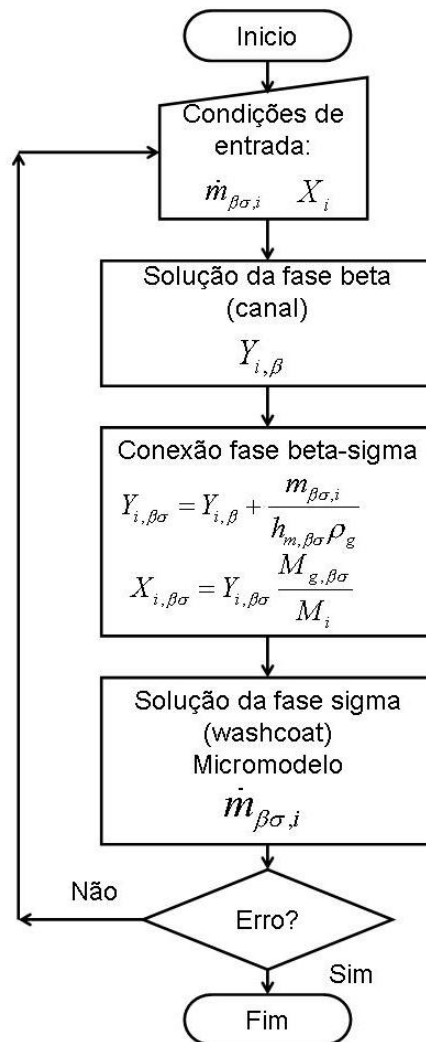


Figura 64 - Algoritmo de solução do modelo matemático

Fatores de sub-relaxação são utilizados para auxiliar a convergência.

4.5 CRITÉRIO DE JUSTIFICATIVA DO USO DE UM MODELO GLOBAL NA DIREÇÃO RADIAL PARA A TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Os monolitos de interesse possuem diâmetros da ordem de 1 a 2 cm e são suficientemente pequenos para, como aproximação, assumir-se que o reator permanece isotérmico na direção radial. Para verificar esta hipótese, analisa-se o valor do número de Biot térmico na direção radial do monolito.

Assume-se para o coeficiente de transferência de calor externo um valor de $40 \text{ W/m}^2\text{-K}$ (Mills, 1997) que é representativo de condições de transferência de calor por escoamento cruzado em cilindros a baixo número de Reynolds. Para a obtenção da condutividade térmica radial efetiva, emprega-se um modelo de célula unitária (KAVIANY, 2001).

Na Figura 65(a), mostra-se um esquema da transferência de calor na direção radial no monolito. Nota-se que os canais possuem dimensões uniformes e se multiplicam de forma periódica ao longo do reator. Na Figura 65(b), mostra-se uma ampliação de uma célula unitária típica para esta geometria de canais. Esta célula unitária inclui o canal e metade das paredes internas no monolito de cada lado do canal, conforme indicado no detalhe da Figura 65(a).

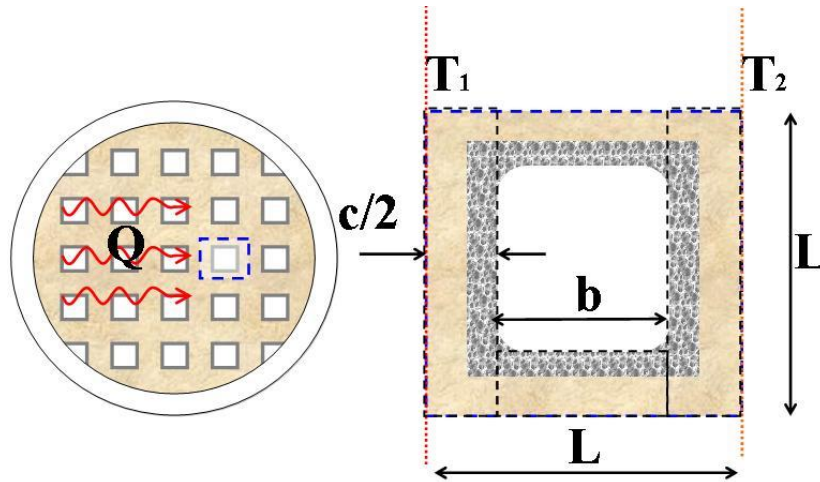


Figura 65 - (a) Esquema mostrando a disposição periódica dos canais no monolito e (b) modelo de célula unitária para a condutividade efetiva radial

A taxa de transferência de calor na direção ao longo de L na célula unitária é dada por

$$q = \frac{\lambda_e L}{L} (T_1 - T_2) \quad (4.89)$$

onde λ_e é a condutividade térmica efetiva da célula unitária na direção de L . A taxa de transferência de calor pode ser reescrita em termos de uma resistência térmica por

$$q = \frac{(T_1 - T_2)}{R_e} \quad (4.90)$$

Para a célula unitária da Figura 65(b), pode-se aproximar a sua resistência térmica global à condução de calor imaginando um circuito em série e paralelo composto pelas resistências R_1 , R_2 , R_3 e R_4 . Estas resistências térmicas de condução de calor são dadas por

$$R_1 = \frac{c/2}{L\lambda_s} = R_4 \quad (4.91)$$

$$R_2 = \frac{b}{\left(\frac{c}{2}\right)\lambda_s} \quad (4.92)$$

$$R_3 = \frac{b}{b\lambda_g} \quad (4.93)$$

Para este circuito, a resistência térmica global é

$$R_t = R_1 + \frac{1}{\frac{2}{R_2} + \frac{1}{R_3}} + R_4 \quad (4.94)$$

Substituindo as expressões para as resistências térmicas, obtém-se

$$R_t = \frac{2c/2}{L\lambda_s} + \frac{1}{\frac{2\left(\frac{c}{2}\right)\lambda_s}{b} + \frac{b\lambda_g}{b}} = \frac{c}{L\lambda_s} + \frac{b}{c\lambda_s + b\lambda_g} \quad (4.95)$$

Igualando as resistências efetiva e térmica global, tem-se

$$R_e = R_t \quad (4.96)$$

$$\frac{L}{\lambda_e L} = \frac{c}{L\lambda_s} + \frac{b}{c\lambda_s + b\lambda_g} \quad (4.97)$$

Isolando a condutividade térmica efetiva, obtém-se

$$\lambda_e = \frac{1}{\frac{c}{L\lambda_s} + \frac{b}{c\lambda_s + b\lambda_g}} \quad (4.98)$$

$$\lambda_e = \frac{1}{\frac{c}{(b+c)\lambda_s} + \frac{b}{c\lambda_s + b\lambda_g}} \quad (4.99)$$

Rearranjando os termos de forma a obter uma expressão com a dependência funcional

$$\lambda_e/\lambda_g = f\left(\lambda_s/\lambda_g, c/b\right) \text{ obtém-se}$$

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_g} = \frac{1}{\frac{c/b}{\left(1 + c/b\right)\frac{\lambda_s}{\lambda_g}} + \frac{1}{\frac{c}{b}\frac{\lambda_s}{\lambda_g} + 1}} \quad (4.100)$$

Valores típicos para os monolitos usados são:

$$\lambda_s = 5$$

$$\lambda_g = 0,03$$

$$b = 1e - 3m$$

$$c = 8e - 4m$$

A partir destes valores, obtém-se

$$\lambda_e = 2,967 \text{ W/m-K} \quad (4.101)$$

Define-se o número de Biot para o monolito como:

$$B_{i,R} = \frac{hV}{\lambda_e A_s} = \frac{h}{\lambda_e} \frac{R_m}{2} \quad (4.102)$$

onde R_m é o radio do monolito. Para poder desprezar os efeitos de transferência de calor radial no monolito, quando comparados com os efeitos de transferência de calor externa por convecção (com erros da ordem de 10%), é preciso que o número Biot satisfaça, aproximadamente, o limite

$$B_{i,R} < 0,102 \quad (4.103)$$

Para este limite, utilizando as propriedades calculadas, observa-se que o raio do monolito deve satisfazer,

$$R < 15e - 3 \quad (4.104)$$

Assim, a formulação global na direção radial utilizada neste trabalho é uma aproximação razoável para monolitos com diâmetro inferior a 3 cm.

4.6 CONCLUSÕES

A análise da cinética química da reforma a vapor permitiu concluir que:

1. A avaliação das cinéticas propostas na literatura para aplicação no modelo do reator monolítico permite concluir que estas são diferentes, dependendo não apenas da composição química, mas também, do tamanho e forma do catalisador e das condições nas quais se realizaram os testes. Isto faz com que as taxas de reação obtidas sejam válidas só para uma faixa específica de condições de reação.

2. O mecanismo de reação mais aceito envolve adsorção e dissociação do metano e vapor de água na superfície, seguido por reações entre o oxigênio e carbono (ou outros fragmentos resultantes da dissociação do metano). Na dissociação do metano, o primeiro estágio é adsorção com formação do precursor, CH_{4ad} ,

3. A taxa de reação é de primeira ordem com respeito à pressão de metano (P_{CH_4}); isto implica que o passo limitante é a adsorção dissociativa do metano. A ordem de reação com respeito ao vapor de água depende da pressão parcial deste. Esta dependência da taxa de reação com o inverso da raiz quadrada da pressão do vapor de água ($P_{H_2O}^{-0,5}$) implica que a água compete com o metano pelos sítios catalíticos ativos. A taxa de desaparecimento do metano é proporcional à pressão parcial de metano em concentrações baixas de produtos

A seguir, apresentam-se os resultados do modelo numérico.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E ANÁLISE

5.1 CARACTERÍSTICAS DA MISTURA DE GASES E DO MONOLITO

Na Tabela 18, mostra-se as espécies químicas utilizadas na simulação, as massas moleculares e as entalpias de formação padrão (298 K, 1 atm) correspondentes. Estes valores foram obtidos da biblioteca do STANJAN, que é uma reprodução das tabelas JANAF (REYNOLDS, 1995).

Tabela 18 - Massa molecular e entalpias de formação padrão das espécies químicas. Fonte (REYNOLDS, 1995).

Propriedade	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
M_i (kg/kmol)	16,04	18,02	2,02	28,02	44,00	28,01
H_{RFO} (J/kg)	-4670123	-13431867	0	-3949058	-8947642	0

Na Tabela 19, mostra-se os valores avaliados para as variáveis geométricas do reator em consideração. Assumiu-se a utilização de um reator com as características de um conversor catalítico automotivo, porém, impregnado com níquel em alumina, conforme descrito na literatura (MERZEDUR, KAVIANY 2002). O valor da concentração de catalisador é o valor utilizado por Xu e Froment (1989).

Tabela 19 - Caracterização geométrica do catalisador monolítico

Variável	Nome Valores	Valor	Unidade
D_M	Diâmetro do monolito	$3,0 \times 10^{-2}$	m
L_M	Comprimento do monolito	$1,5 \times 10^{-1}$	m
h	Altura da secção transversal dos canais	$1,0 \times 10^{-3}$	m
b	Largura da secção transversal dos canais	$1,0 \times 10^{-3}$	m
PPSC	Densidade superficial de canais no monolito	$64 \times 10^{+0}$	Poros/cm ²
ρ_{CAT}	Concentração volumétrica de catalisador	$44 \times 10^{+0}$	$\frac{kg_{cat}}{m_{\sigma}^3}$
L_w	Espessura da camada de <i>washcoat</i>	50×10^{-6}	m
\mathcal{E}_{γ}	Porosidade do <i>washcoat</i>	$7,2 \times 10^{-1}$	$\frac{m_{\gamma}^3}{m_{\gamma+\omega}^3}$

Variável	Nome Valores	Valor	Unidade
$S_{\gamma\omega}$	Área superficial específica do <i>washcoat</i>	$1,0 \times 10^{+6}$	$\frac{m_{\gamma\omega}^2}{m_{\gamma+\omega}^3}$
Valores calculados			
A_M	Área transversal do monolito	$7,07 \times 10^{-4}$	m^2
P_M	Perímetro externo do monolito	$9,42 \times 10^{-2}$	m
N_c	Número de canais no monolito	$4,52 \times 10^{+2}$	--
A_C	Área da secção transversal de cada canal	$1,00 \times 10^{-6}$	m^2
P_C	Perímetro da secção transversal de cada canal	$4,00 \times 10^{-3}$	m
D_C	Diâmetro hidráulico de cada canal	$1,00 \times 10^{-3}$	m
A_β	Área de escoamento total nos canais	$4,52 \times 10^{-4}$	m^2
A_σ	Área transversal total do <i>washcoat</i>	$9,04 \times 10^{-5}$	m^2
A_τ	Área transversal total do suporte inerte	$1,64 \times 10^{-4}$	m^2
$P_{\beta\sigma}$	Perímetro total dos canais	$1,81 \times 10^0$	m
\mathcal{E}_β	Fração volumétrica da fase β (Porosidade do monolito)	$6,39 \times 10^{-1}$	$\frac{m_\beta^3}{m_{\beta+\sigma+\gamma}^3}$
\mathcal{E}_σ	Fração volumétrica da fase σ	$1,28 \times 10^{-1}$	$\frac{m_\sigma^3}{m_{\beta+\sigma+\gamma}^3}$
\mathcal{E}_τ	Fração volumétrica da fase τ	$2,33 \times 10^{-1}$	$\frac{m_\tau^2}{m_{\beta+\omega+\tau}^3}$
$S_{\beta\sigma}$	Área superficial específica da fase $\beta\sigma$	$2,152 \times 10^{+3}$	$\frac{m_{\beta\sigma}^2}{m_{\beta+\sigma+\gamma}^3}$

Estes dados formam o caso de base deste problema. Variações sobre estes valores são estudadas a fim de verificar a influência destes fatores.

5.2 VALORES INICIAIS PARA SIMULAÇÃO

Inicialmente, geraram-se resultados para uma vazão mássica inicial de mistura total igual a 60×10^{-3} kg/s. A seguir, adotou-se uma vazão total de gases de 15×10^{-3} kg/s a fim de gerar vazões de hidrogênio próximas a $8,84 \times 10^{-5}$ kg/s, que é considerada suficiente para gerar 5 kW de potência elétrica na célula PEM. Gás nitrogênio foi acrescentado aos reagentes como diluente, de forma que a sua concentração molar seja muito maior que a concentração molar de metano e de

água. Adotou-se valores de temperatura de reforma e relação molar vapor de água:metano representativas do processo e próximas ao valor ótimo estabelecido na análise termodinâmica de 700 °C e razão molar vapor de água:metano 4:1. Os valores usados para gerar os resultados estão resumidos na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores de temperatura de reforma e relação molar vapor de água:metano utilizadas para gerar os resultados.

Temperatura, °C	Razão molar vapor de água:metano		
	3:1	4:1	5:1
650	✓		✓
700		✓*	
750	✓		✓

(*) Ponto considerado ótimo, segundo análise de equilíbrio e balanço térmico.

Ambos os modelos, isotérmico e não-isotérmico, foram explorados, obtendo-se os resultados apresentados na sequência.

5.3 RESULTADOS PARA O MODELO ISOTÉRMICO

Neste modelo foram observadas diferentes características de comportamento da concentração das espécies químicas.

Na Figura 66, mostra-se a variação da fração molar de CH_4 ao longo do reator para as condições calculadas. As condições de cálculo são identificadas, na legenda, pelo par temperatura-razão molar vapor de água:metano. Observa-se que, embora o metano seja consumido ao longo do reator, a sua concentração ainda é relativamente alta na saída, indicando que existe uma pequena conversão. Diferentes frações molares de CH_4 são observadas no começo do tubo devido a escolha de condições iniciais, nas quais mantém-se constante a vazão total e varia-se a razão molar vapor de água:metano. No entanto, observa-se que para todos os casos calculados, as frações molares convergem para um único valor ao final do reator.

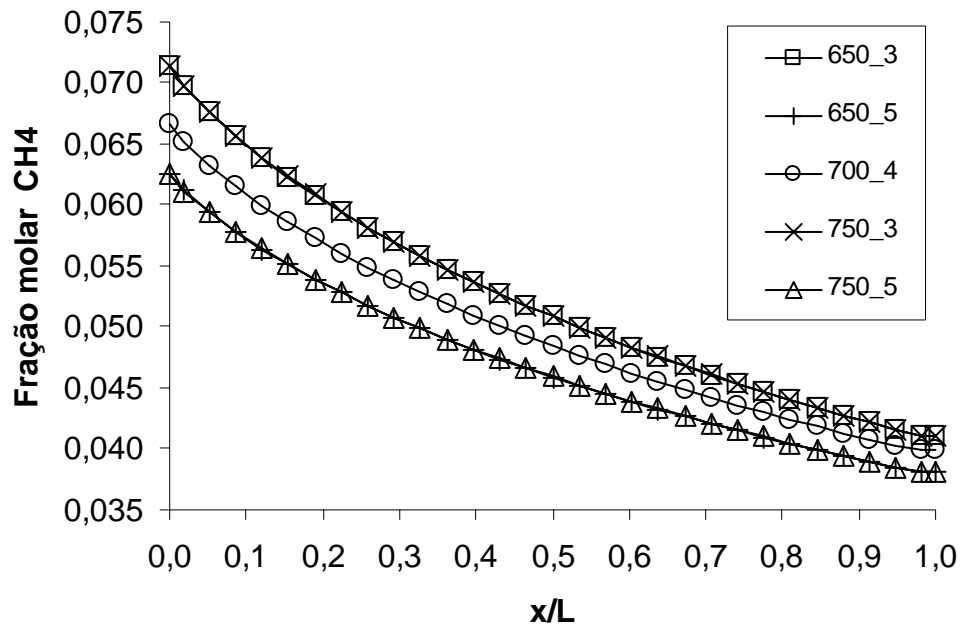


Figura 66 - Fração molar de CH_4 para a simulação isotérmica.

Na Figura 67, mostra-se a variação da fração molar de H_2 ao longo do reator. Esta é crescente como se espera, mas aparenta estar ainda distante de atingir as condições de equilíbrio químico. Na análise de equilíbrio químico, a fração molar de H_2 praticamente não varia nesta faixa e temperatura. Aqui, no entanto, como se está longe o equilíbrio, o efeito da temperatura de reforma é importante.

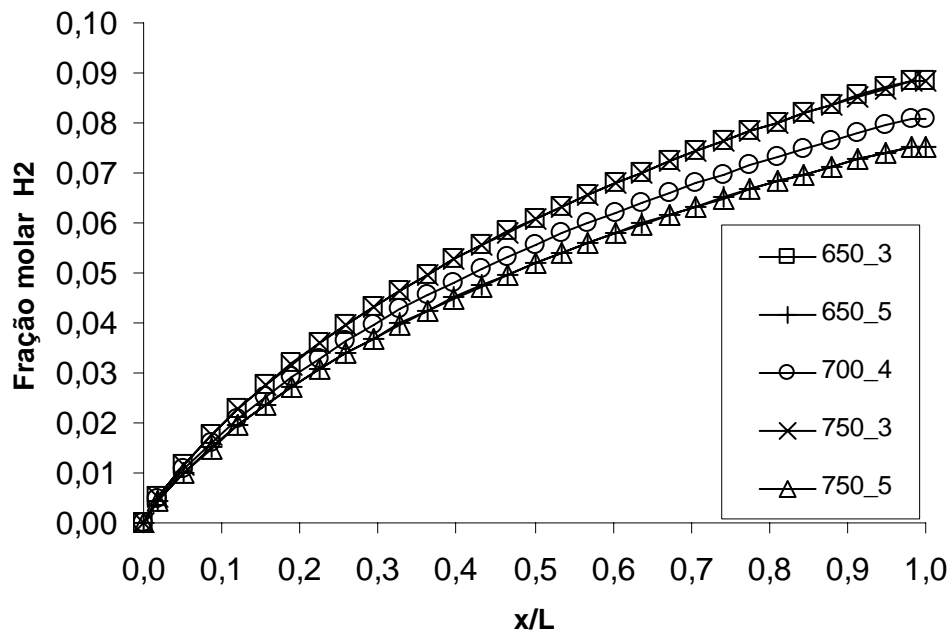


Figura 67 - Fração molar de H_2 para a simulação isotérmica.

Na Figura 68 mostra-se a variação da fração molar de CO ao longo do reator. A distribuição da fração molar de CO indicam que esta é menor em altas razões molares vapor de água:metano, ou seja, em razão molar vapor de água:metano maior, menor será a fração molar úmida (junto com a água) que resulta do H_2 e CO . Este comportamento é semelhante ao observado na análise de equilíbrio. A análise de produção de H_2 e CO refletirá a concentração destes em base seca e será mostrada mais tarde.

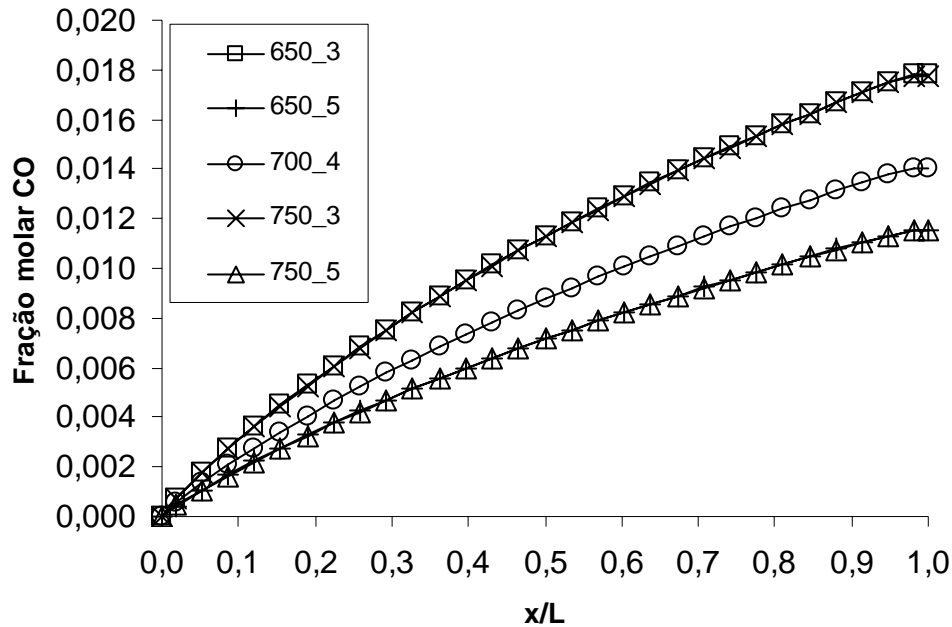


Figura 68 - Fração molar de CO para a simulação isotérmica.

Na Figura 69, mostra-se a variação do fluxo de massa de H_2O na interface entre o canal e o *washcoat* ao longo do reator. O fluxo de massa nesta interface é proporcional à taxa de reação. Inicialmente, observa-se um fluxo mássico maior o qual diminui à medida que o escoamento avança ao longo do reator.

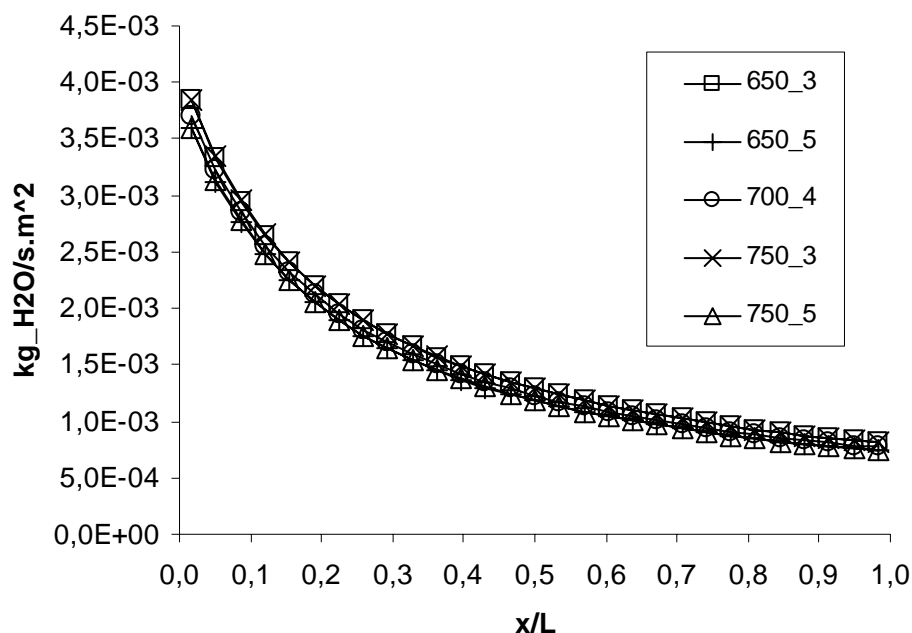


Figura 69 - Fluxo mássico de H_2O na interface $\beta\sigma$ para a simulação isotérmica.

Na Figura 70 mostra-se o fluxo mássico de CH_4 que seria esperado caso o *washcoat* não apresentasse nenhuma resistência ao fluxo difusivo das espécies químicas, ou seja, esta seria proporcional à máxima taxa de reação para dadas condições locais de temperatura e concentração de espécies químicas. Observa-se que a taxa máxima cai rapidamente nos primeiros 10% de comprimento do reator, indicando que esta primeira secção do reator é a mais ativa quimicamente. As conversões observadas não acompanham este comportamento devido à resistência à difusão imposta pela estrutura do *washcoat*. Considerando ainda o caso ideal de difusividade infinita para o *washcoat*, observa-se que a única forma de aumentar a taxa de reação de CH_4 em relação à mostrada na Figura 70, seria remover os produtos de reação, em particular o H_2 , a medida que estes são formados, de forma a manter o equilíbrio favorável à conversão de CH_4 . Esta é uma estratégia usada na literatura (XIU, 2002), onde autores incluíram um adsorvente junto com o catalisador, ou ainda, através do uso de uma membrana com permeabilidade seletiva colocada em paralelo ao catalisador, que permitiria a permeação do H_2 para fora do catalisador à medida que a reação prossegue (XIU, 2002).

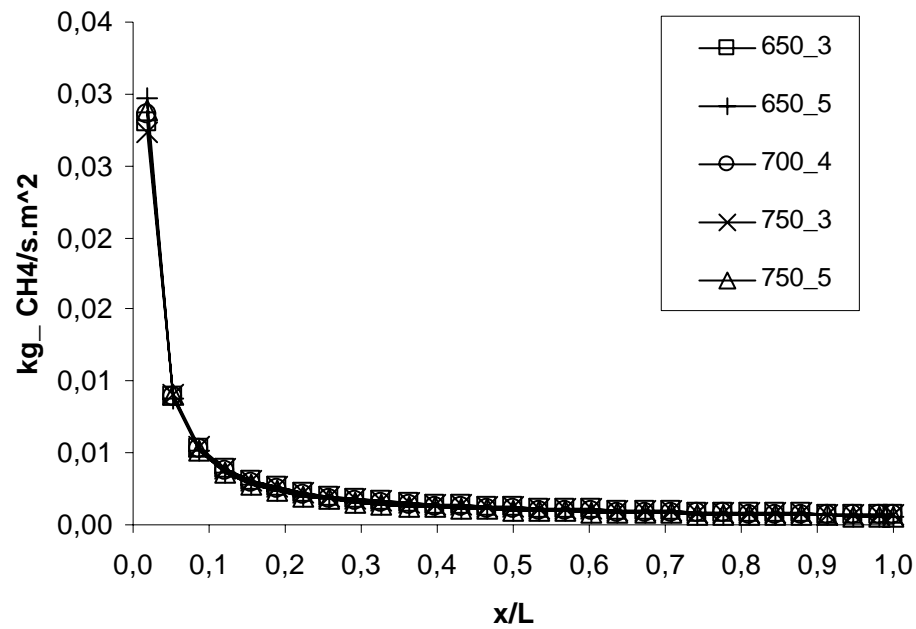


Figura 70 - Fluxo mássico de CH_4 na interface $\beta\sigma$ para a simulação isotérmica.

Na Figura 71, apresenta-se a variação da conversão local (molar) de metano ao longo do reator. Observa-se que esta aumenta ao longo do reator, à medida que a conversão de metano ocorre.

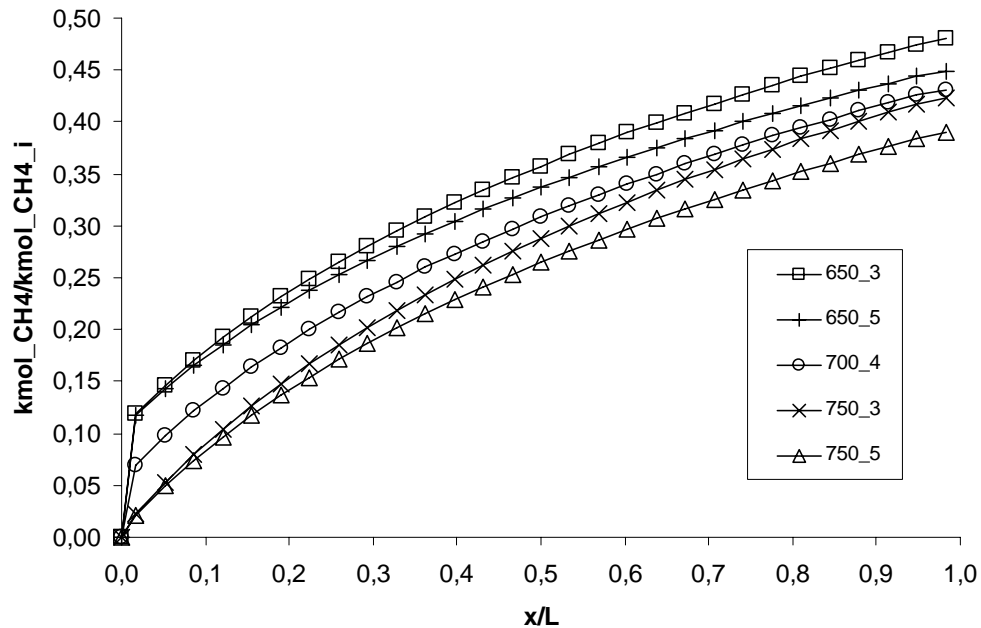


Figura 71 - Conversão de CH_4 no washcoat para a simulação isotérmica.

Na Figura 72, mostra-se a produção de H_2 em relação ao consumo de CH_4 (local H_2 yield) ao longo do reator. Observa-se que existe uma alta produção inicial e que esta é então reduzida à medida que a mistura escoar ao longo do reator. Isto reflete o fato de que ao longo do reator a

produção de H_2 , embora continue a ocorrer, passa a ocorrer a uma taxa menor que a taxa de consumo de CH_4 , que provavelmente favorecerá a produção de CO .

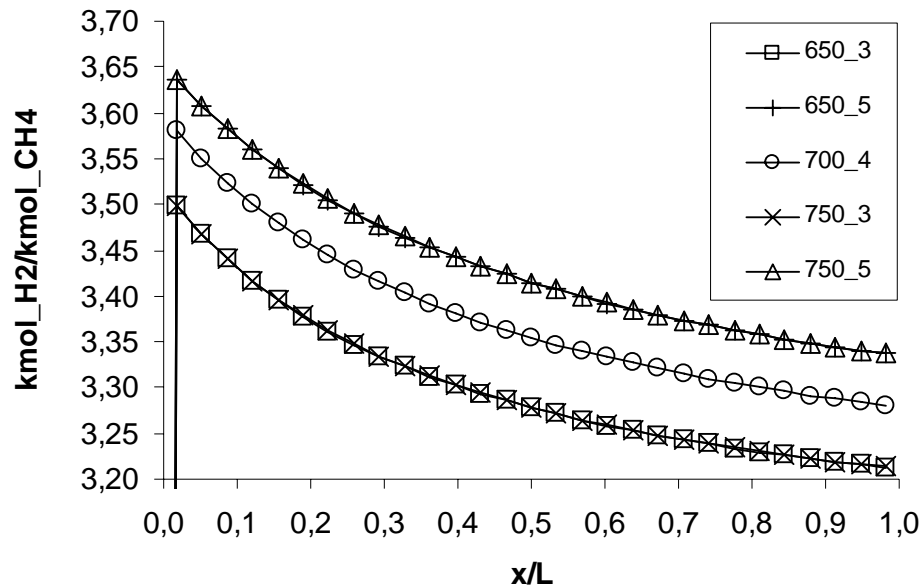


Figura 72 - Produção local de H_2 com respeito ao CH_4 para a simulação isotérmica

Na Figura 73, mostra-se a produção de CO em relação ao consumo de CH_4 (local CO yield) ao longo do reator. Observa-se que de fato a produção relativa de CO aumenta ao longo do reator. Observa-se que o efeito da temperatura é o mesmo na formação de H_2 e CO e no consumo de CH_4 , e assim, tem pouco efeito na produção de H_2 e CO .

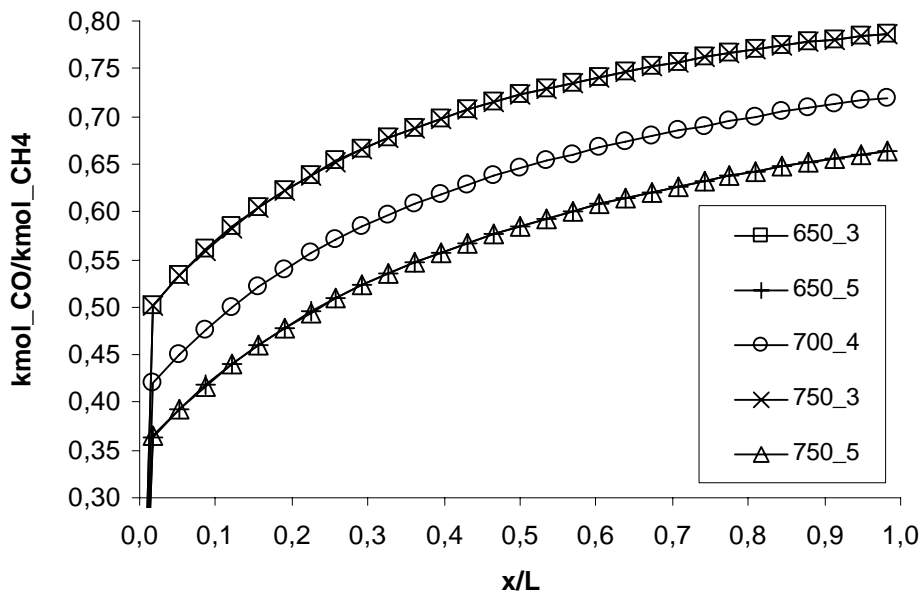


Figura 73 - Produção local de CO com respeito ao CH_4 para a simulação isotérmica

Na Figura 74, mostra-se as conversões globais de CH_4 e H_2O e as produções totais de H_2 , CO e CO_2 . Observa-se uma produção de H_2 levemente maior para 750 K e $R = 3$. Ao mesmo tempo, porém, a produção de CO também é máxima a 750 K e $R = 3$. O aumento de R , de $R = 3$ para $R = 5$, reduz a produção em todas as temperaturas testadas. Na Figura 74, mostra-se também a seletividade do H_2 em relação ao CO . Observa-se que a seletividade é uma função da relação R e é maior para relações maiores. Isto pode ser explicado pelo fato de que em maiores concentrações de água a reação de deslocamento água-gás favorece a produção de CO_2 . Para o reformador, é interessante trabalhar com alta seletividade de H_2 em relação ao CO .

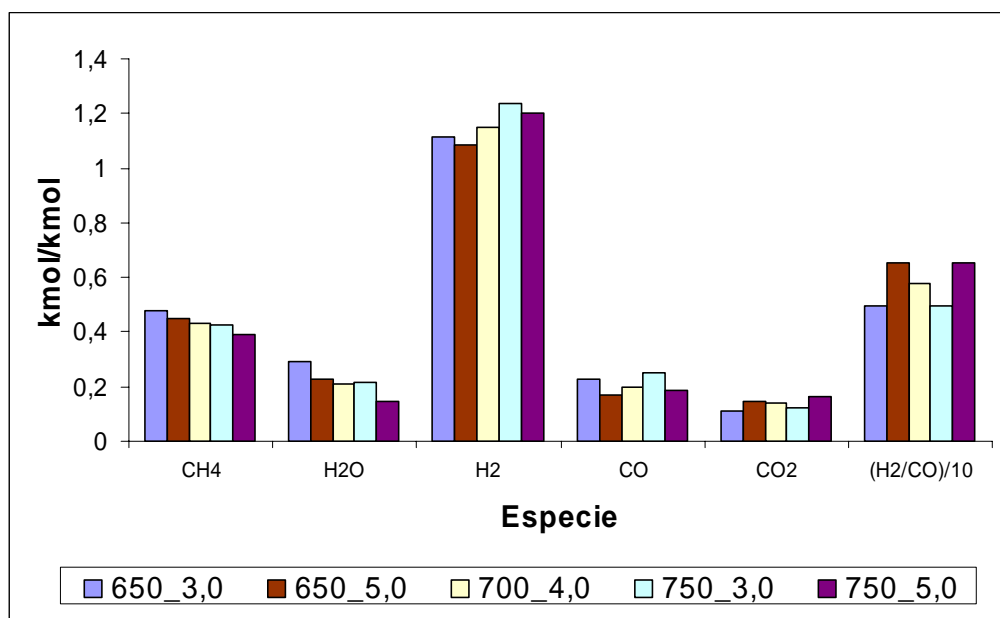


Figura 74 - Conversões totais (CH_4 e H_2O), produções totais (H_2 , CO e CO_2) e seletividade (H_2/CO) para a simulação isotérmica.

Na Figura 75, mostra-se a variação do número de Biot mássico ao longo do reator para o metano. Valores inferiores a 0,34 foram observados para o número de Biot mássico, indicando que a resistência à transferência de massa por convecção no canal é ligeiramente superior a resistência por difusão, mas não o suficiente para que a resistência por difusão possa ser desprezada. Usualmente, considera-se desprezar a resistência por difusão quando Bi torna-se menor que 0,1. Nota-se também que o Biot cai ao longo do reator, mostrando que a resistência por difusão torna-se menos importante à medida que a taxa de reação diminui. No entanto, observa-se que o número de Biot atinge um patamar constante a partir de aproximadamente 25% do comprimento do reator.

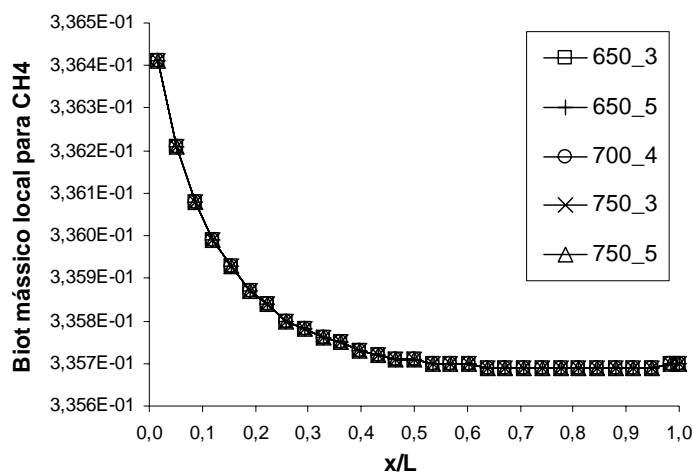


Figura 75 - Número de Biot mássico local para o CH_4 na interfase $\beta\sigma$ para a simulação isotérmica

5.4 RESULTADOS PARA O MODELO NÃO-ISOTÉRMICO

Na Figura 76, mostra-se a variação da temperatura da fase gasosa e, na Figura 77, a da fase sólida ao longo do comprimento do reator para as cinco condições estudadas. Observa-se uma queda progressiva da temperatura ao longo do reator como resultado do comportamento endotérmico da reação global de reforma de metano. Nestas figuras, o gás na entrada e o ambiente externo ao reator são mantidos na temperatura especificada para a reforma.

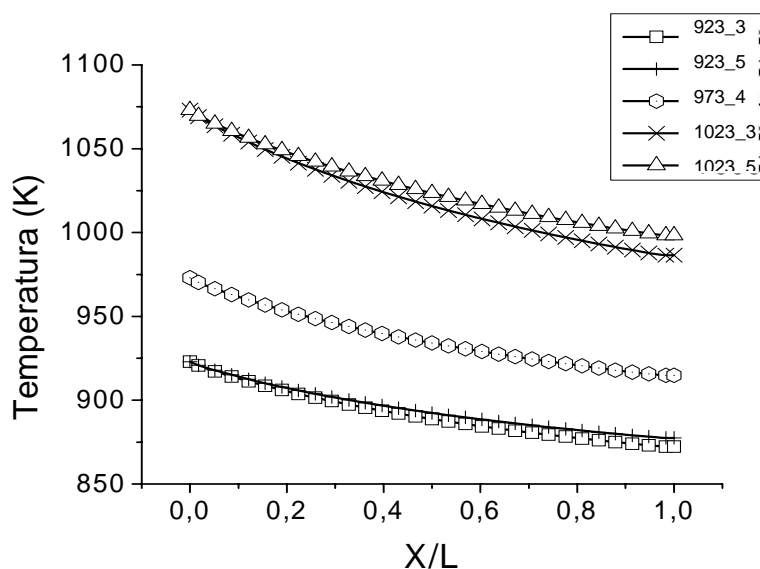


Figura 76 - Temperatura do gás para a simulação não isotérmica.

Observa-se ainda que a queda de temperatura é aproximadamente a mesma para todos os casos rodados, indicando que as taxas de reação são aproximadamente da mesma ordem. Como a

taxa de reação de reforma é maior no começo do reator, a queda da temperatura do sólido é mais acentuada. A partir do momento em que a taxa de reação diminui, a temperatura do sólido tende a atingir um patamar por efeito da condução de calor interna. e a equilibrar-se com a temperatura externa por efeito da convecção externa. Observa-se que a temperatura média do sólido é fortemente influenciada pela temperatura de entrada do gás (que é igual a do ambiente externo). Na ausência de reação química, esta seria exatamente igual à temperatura de entrada do gás.

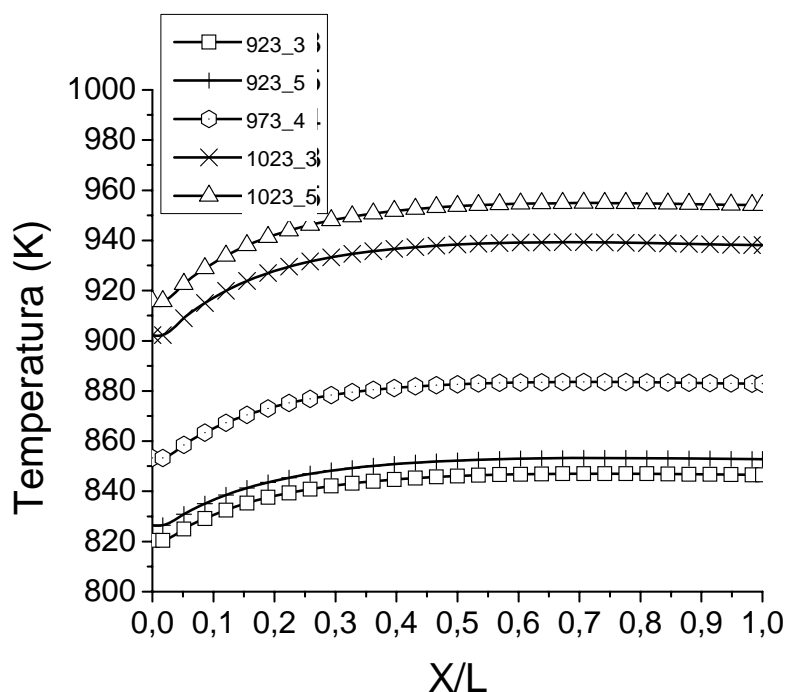


Figura 77 - Temperatura do sólido para a simulação não isotérmica.

Na Figura 78 mostra-se a variação da fração molar de CH_4 ao longo do reator para as diferentes condições simuladas. Na Figura 79, mostra-se a fração molar de H_2 e na Figura 80 mostra-se a fração molar de CO . Da Figura 78 observa-se que a conversão de CH_4 é maior nas temperaturas mais elevadas. Em uma mesma temperatura, para duas razões molares vapor de água:metano diferentes, a diferença relativa entre as frações molares diminui ao longo do reator, embora quase imperceptivelmente. Isto implica que a conversão é ligeiramente mais eficiente na razão molar menor.

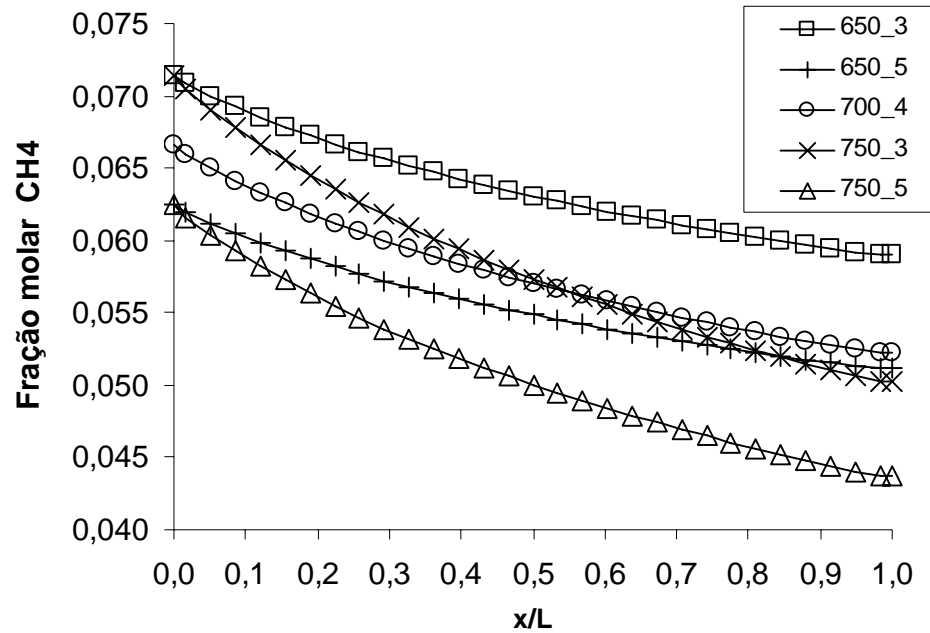


Figura 78 - Fração molar de CH_4 para a simulação não isotérmica.

A produção de H_2 e de CO , das Figura 79 e Figura 80, também é maior para as temperaturas mais altas. Enquanto a produção de H_2 é fracamente influenciada pela razão molar vapor de água:metano, a produção de CO é mais fortemente influenciada. Observa-se este efeito principalmente na temperatura de 750°C . Valores menores de razão molar vapor de água:metano produzem maior fração molar de CO na saída do reator. Isto implica que a reação de deslocamento água-gás, em excesso de água, favorece a conversão de CO para CO_2 .

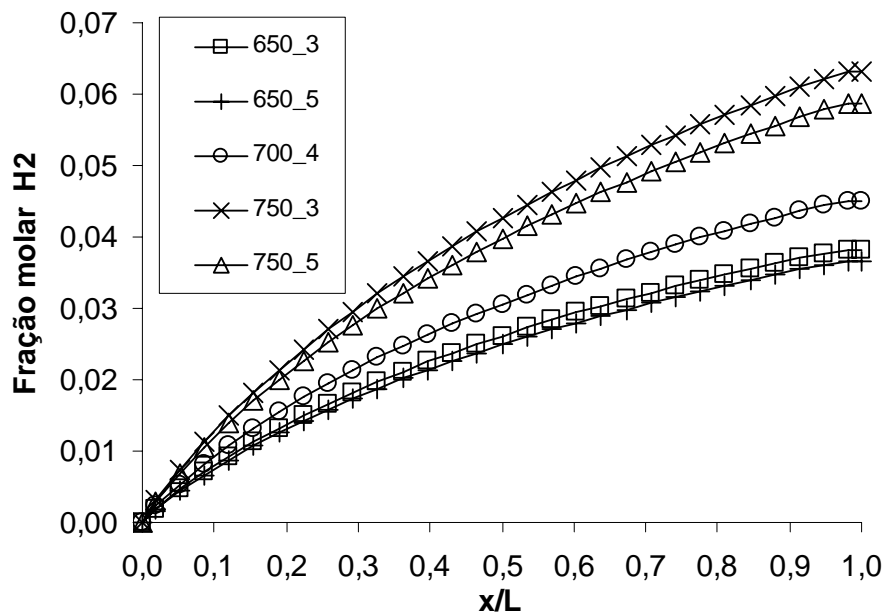


Figura 79 - Fração molar de H_2 para a simulação não isotérmica.

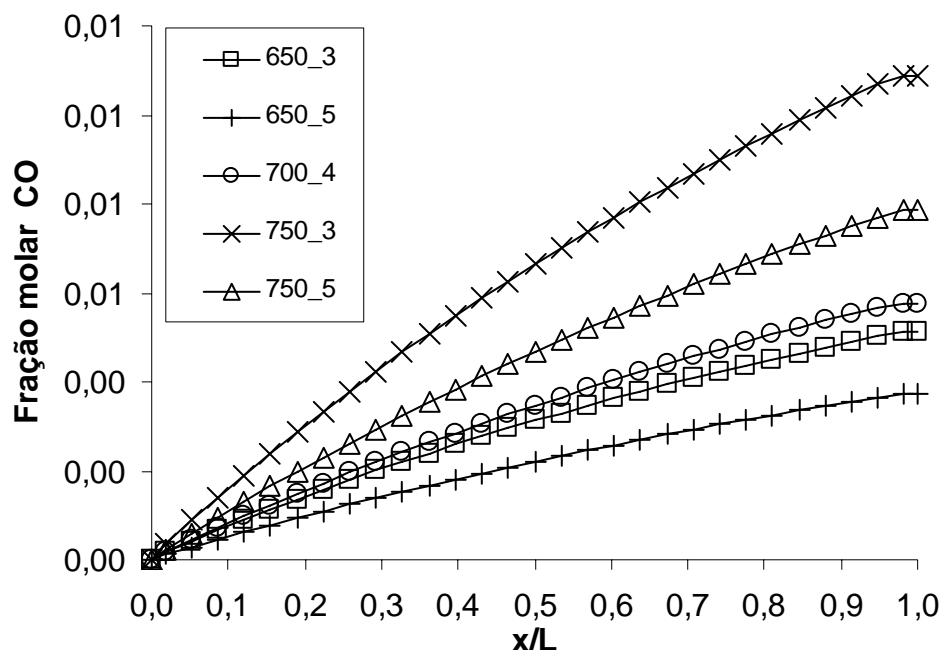


Figura 80 - Fração molar de CO para a simulação não isotérmica.

Comparando os resultados obtidos agora com os valores obtidos na análise de equilíbrio químico, verifica-se que os valores obtidos de CH_4 na saída do reator são significativamente maiores que os valores de equilíbrio. Apenas na temperatura de 650°C e razão molar $R = 3$ tem-se uma maior aproximação. Com relação ao H_2 , valores da ordem de 10% dos valores no equilíbrio foram encontrados. Ressalta-se que na análise de equilíbrio a temperatura de reforma possuía um efeito pequeno nos valores de fração molar, sendo a razão molar R a principal variável afetando os valores calculados. Aqui, a temperatura tem um efeito significativo, o que evidencia os efeitos da temperatura na transferência de massa convectiva e por difusão.

Na Figura 81, mostra-se a variação do fluxo de massa superficial no *washcoat* ao longo do comprimento do reator. Observa-se que a taxa de reação sofre uma queda mais significativa ao longo do reator como resultado da redução da temperatura do sólido. Em temperaturas mais altas verificam-se as maiores taxas de reação. Na Figura 82, mostra-se a taxa de reação máxima para o CH_4 ao longo do comprimento do reator. Observa-se novamente uma queda acentuada de taxa de reação da região inicial do reator.

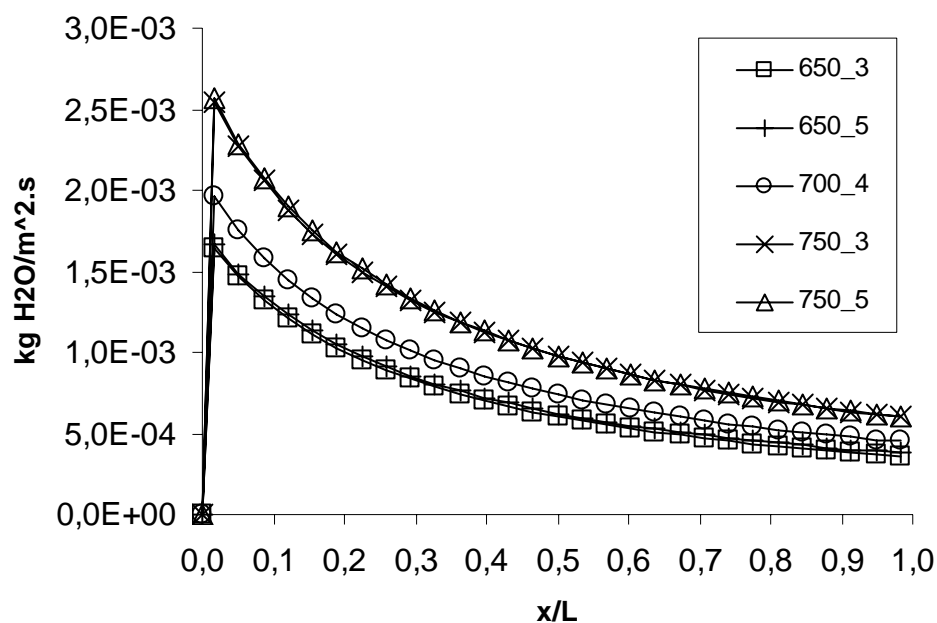


Figura 81 - Fluxo mássico de H_2O na interfase $\beta\sigma$ para a simulação não isotérmica.

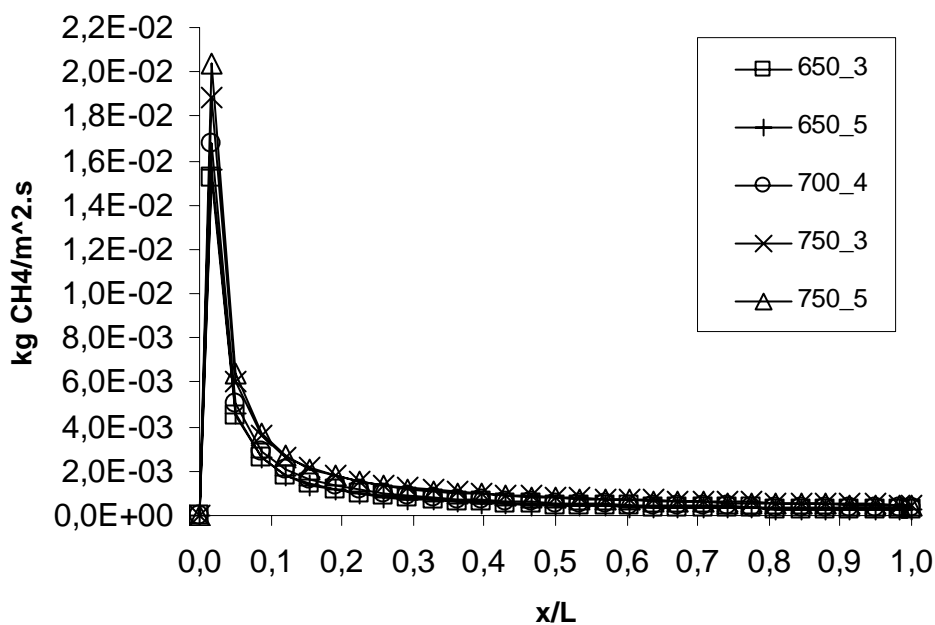


Figura 82 - Fluxo mássico de CH_4 na interfase $\beta\sigma$ para a simulação não isotérmica.

Na Figura 83 apresenta-se uma ampliação da Figura 82 observa-se que a taxa de reação máxima cai duas ordens de magnitude ao final do reator.

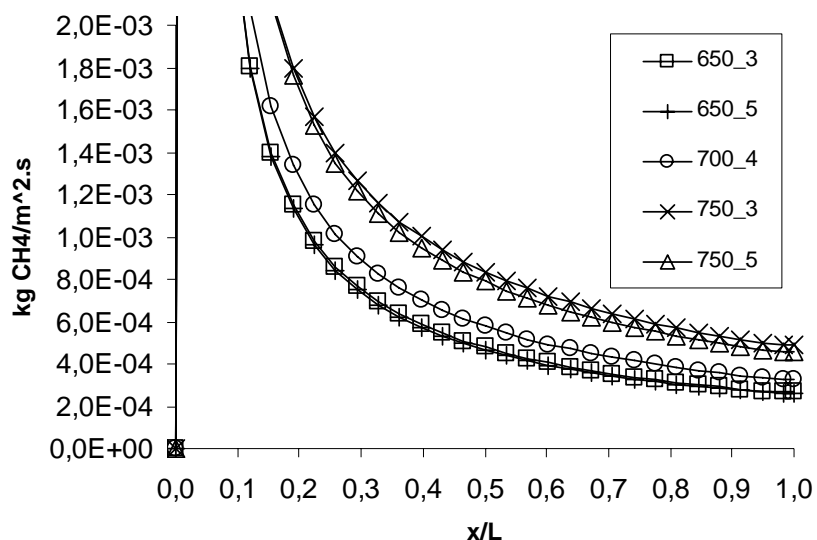


Figura 83 - Ampliação do fluxo mássico de CH_4 na interfase $\beta\sigma$ para a simulação não isotérmica.

Na Figura 84 mostra-se a conversão local de CH_4 e na Figura 85 mostra-se a conversão local de H_2O . Verifica-se que as maiores conversões são encontradas nas temperaturas maiores. Um acréscimo de 100°C na temperatura do reator leva a um acréscimo de cerca de 100% na conversão de CH_4 . Enquanto que a conversão local de CH_4 é fracamente influenciada pela razão molar R , a conversão local de água é fortemente influenciada, sendo maior para valores menores de R . Isto é resultado do excesso de água, relativo aos outros reagentes, quando os valores de R são altos.

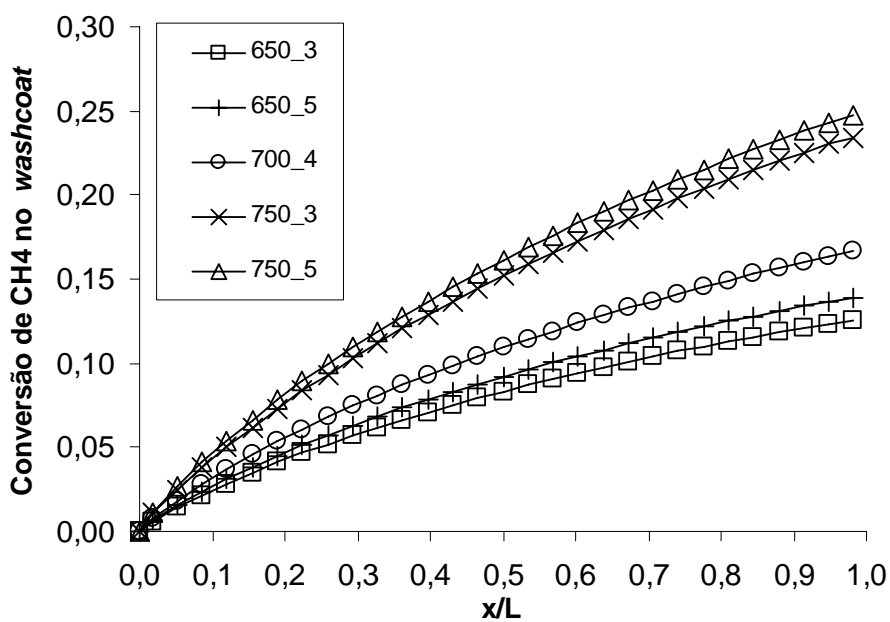


Figura 84 - Conversão de CH_4 no washcoat para a simulação não isotérmica.

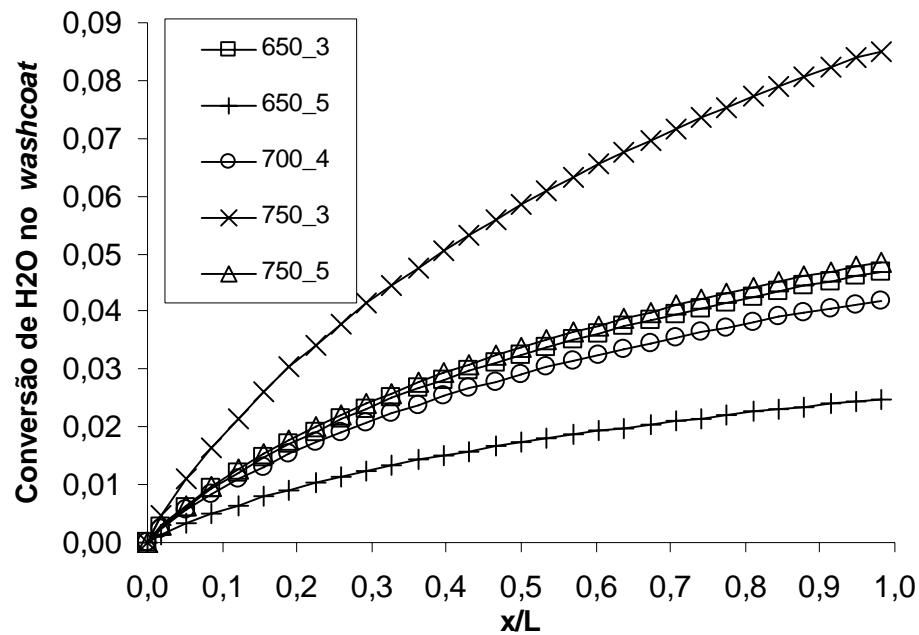


Figura 85 - Conversão de H_2O no *washcoat* para a simulação não isotérmica.

Na Figura 86, mostra-se a produção local de H_2 em relação ao consumo de CH_4 . Nota-se que após um forte aumento inicial, o valor de produção de H_2 tende para um patamar e é também fracamente influenciado pela temperatura. Na Figura 87, mostra-se a produção de CO em relação ao consumo de CH_4 . Neste caso, por outro lado, existe uma forte influência da temperatura e da razão molar R . As temperaturas mais altas e as razões molares maiores implicam na maior produção de CO .

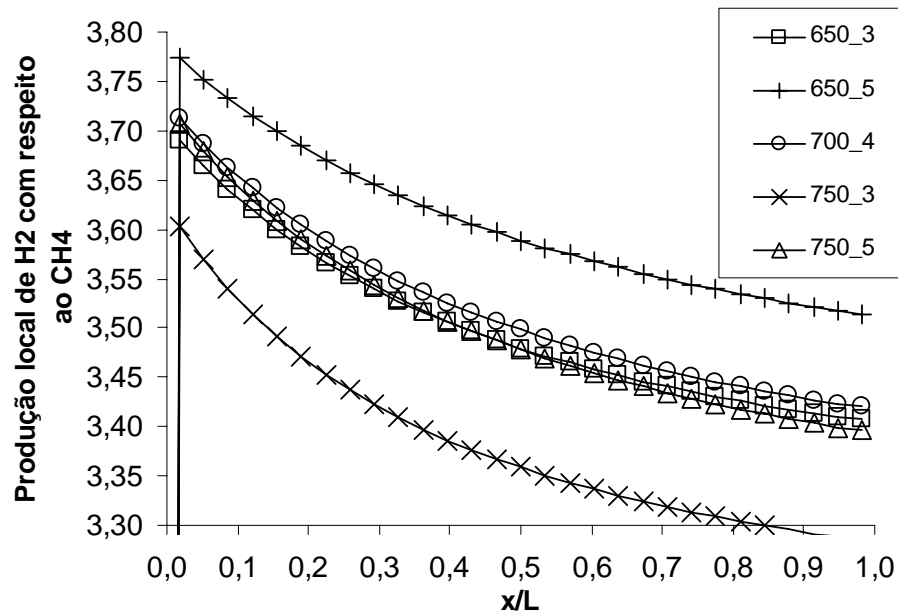


Figura 86 - Produção local de H_2 com respeito ao CH_4 para a simulação não isotérmica.

Ainda, pode-se identificar que o comportamento é semelhante entre situações em três grupos: primeiro representado pela dupla 650-5, o segundo, com comportamento médio, representado pelas duplas 650-3, 700-4 e 750-5, e o terceiro representado pela dupla 750-3. Assim, observa-se que o domínio de cálculo escolhido obtém-se os melhores resultados, de H_2 alto e CO baixo, para o grupo 650-5, na sequência o seguinte par seria 600-6. Na Figura 88, apresenta-se este aspecto graficamente.

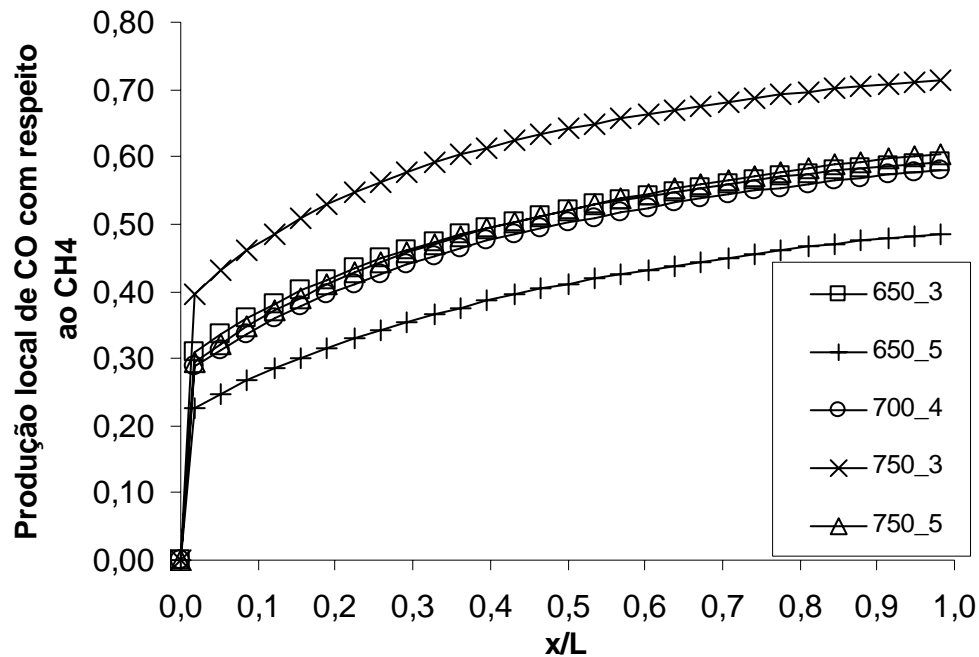


Figura 87 - Produção local de CO com respeito ao CH_4 para a simulação não isotérmica.

		600_4		600_6
	650_3		650_5	
700_2		700_4		700_6
	750_3		750_5	
		800_4		

Figura 88 - Tendência em temperatura_razão para a qual se obtém maior seletividade de H_2 em relação ao CO para a simulação não isotérmica.

Na Figura 89, mostra-se a seletividade da produção de H_2 em função da produção de CO . Observa-se que as maiores seletividades (máximo de aproximadamente 17 moles de H_2 por mol de CO produzido) são obtidas nas condições 650-5.

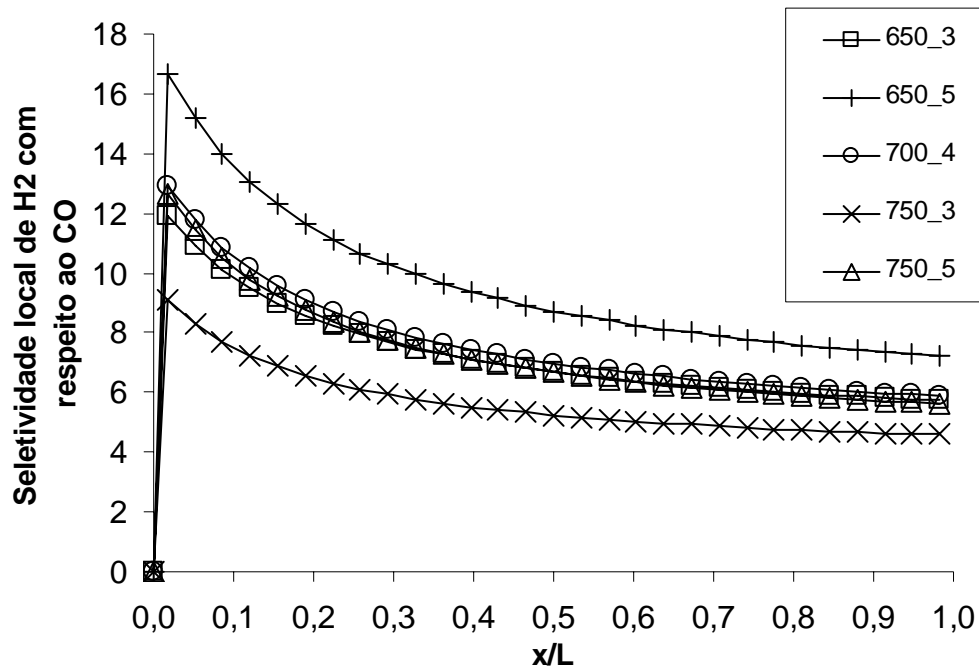


Figura 89 - Seletividade local de H_2 com respeito ao CO para a simulação não isotérmica.

Na Figura 90, mostra-se a variação do número de Biot mássico definido como a razão entre a resistência de transferência de massa por difusão no *washcoat* e a resistência à transferência de massa por convecção no canal. Nota-se que este permanece menor que 0,4 em todo o domínio. Isto indica que a difusão de massa no *washcoat* impõe uma resistência importante ao transporte de massa.

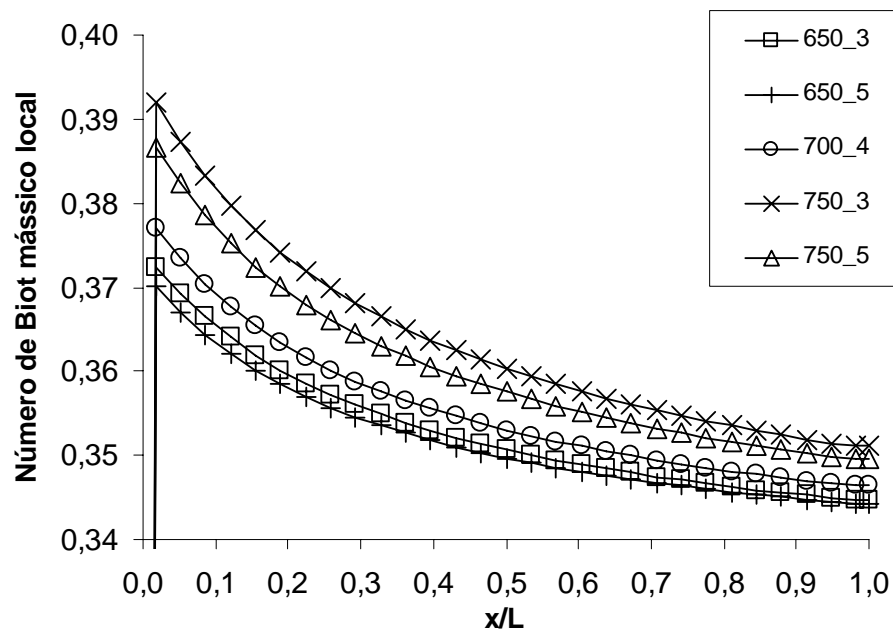


Figura 90 - Número de Biot mássico local para a simulação não isotérmica.

Na Figura 91, mostra-se o número de Biot térmico, com uma definição análoga. Um número de Biot térmico pequeno ($< 0,1$) garante que a temperatura dentro do sólido não diferirá daquela da superfície em mais de 5% (MILLS, 1997). Observa-se que os valores ao longo do domínio são menores que 0,1, indicando que o gradiente de temperatura no interior do *washcoat* é muito menor que o gradiente de temperatura na superfície do canal. Desta forma, justifica-se a adoção da hipótese de que o *washcoat* pode ser modelado como isotérmico. Mostram-se também, as diferenças que existem entre os vários casos rodados. Como esperado, o aumento da taxa de reação em temperaturas mais elevadas aumenta os efeitos de resistência de massa por difusão.

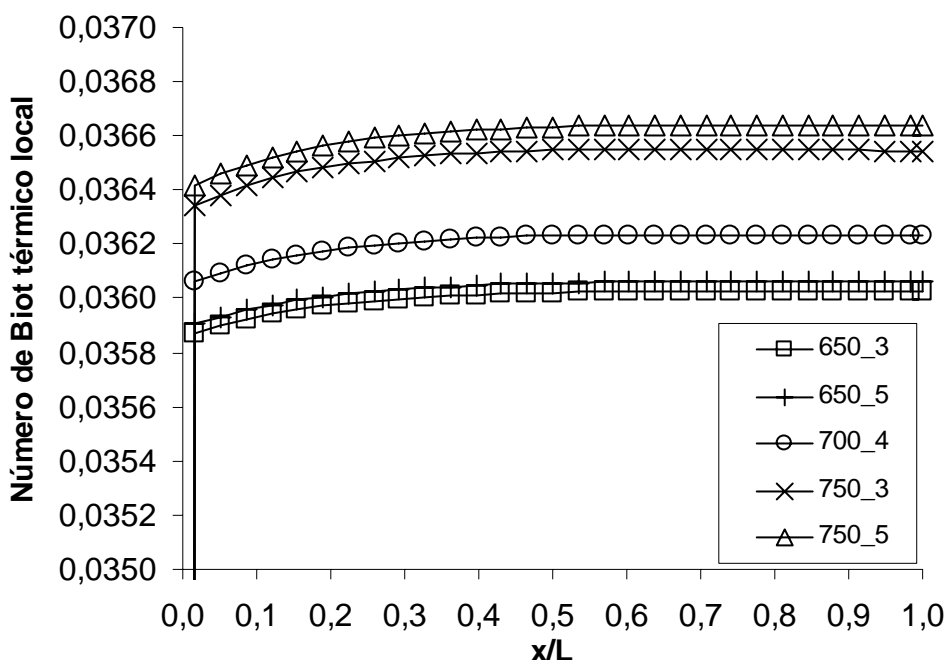


Figura 91 - Número de Biot térmico local para a simulação não isotérmica..

. A variação observada no número de Biot térmico é decorrente da variação das propriedades térmicas em função da temperatura.

Na Figura 92, mostra-se a variação do fator de efetividade interna local do *washcoat* ao longo do reator, calculado para o CH_4 . Este é definido como a razão entre a taxa de reação local pela taxa de reação sob condições de resistência a difusão nula (condições ideais). Observa-se que este diminui à medida que a taxa de reação diminui.

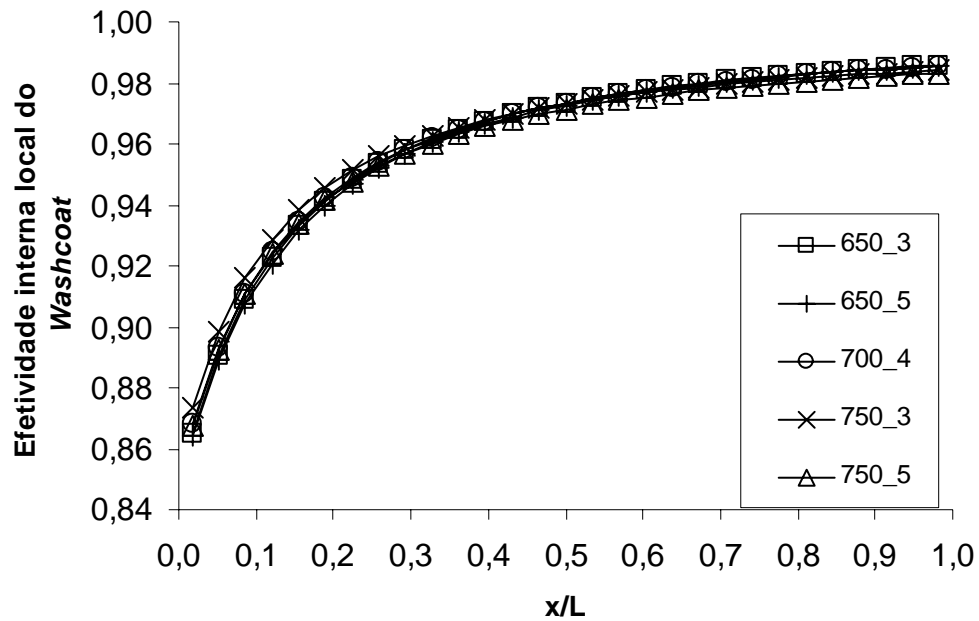


Figura 92 - Efetividade interna local do *washcoat* para a simulação não isotérmica..

Na Figura 93, mostra-se a variação do fator de efetividade global local, o qual inclui os efeitos de difusão no *washcoat* e de transferência de massa no canal, calculado para o CH_4 . Observa-se que este é bastante baixo na entrada do canal, porque a velocidade de reação é elevada. Observa-se também a importância relativa da resistência de transferência de massa no canal, da mesma forma que indicado pelo número de Biot de massa.

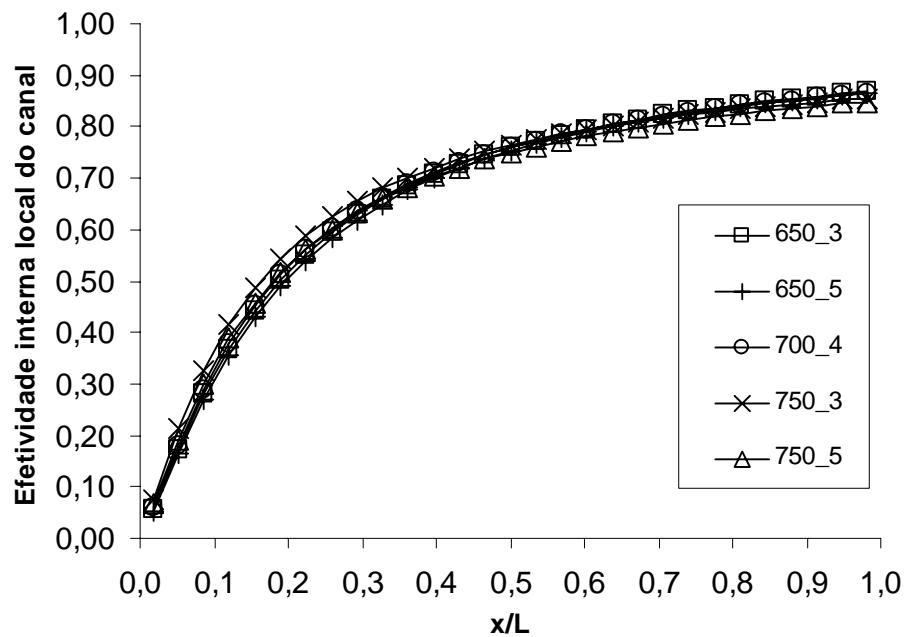


Figura 93 - Efetividade global local no canal para a simulação não isotérmica.

Figura 94, mostra-se a variação do fator de efetividade interna local do *washcoat* em função do módulo de Thiele efetivo local. O módulo de Thiele elevado ao quadrado é equivalente ao número de Damköhler baseado na taxa de reação local para o CH_4 (FOGLER, 1999) (ROSNER, 2000). O módulo de Thiele local é diretamente proporcional à taxa de reação. Portanto, ele se desloca da direita para a esquerda ao longo das curvas na figura à medida que o escoamento avança no reator. Pelo comportamento das figuras, observa-se que a reação de reforma é fortemente controlada pela difusão de massa no início do reator e torna-se controlada pela cinética química à medida que se aproxima do final do reator. O aumento da temperatura da reforma desloca as curvas para a região de taxas de reação maiores (para a direita). Na Figura 94, mostra-se o mesmo comportamento, agora, para o fator de efetividade global local, o qual inclui os efeitos de difusão no *washcoat* e de transferência de massa no canal, calculado para o CH_4 . Observa-se o controle da reação de reforma pela difusão no início do canal, tendendo a um controle por taxa de reação à medida que se aproxima da saída do reator. As diferentes curvas avaliadas às diferentes temperaturas de reforma fornecem uma idéia da importância do caráter endotérmico da reação no fator de efetividade. Quanto mais deslocadas a direita, maior o efeito do caráter endotérmico da reação, com a conseqüente redução de temperatura, na efetividade do *washcoat*. Observa-se que a operação em temperaturas mais altas aproxima mais o comportamento do reator ao comportamento isotérmico (FOGLER, 1999) (ROSNER, 2000).

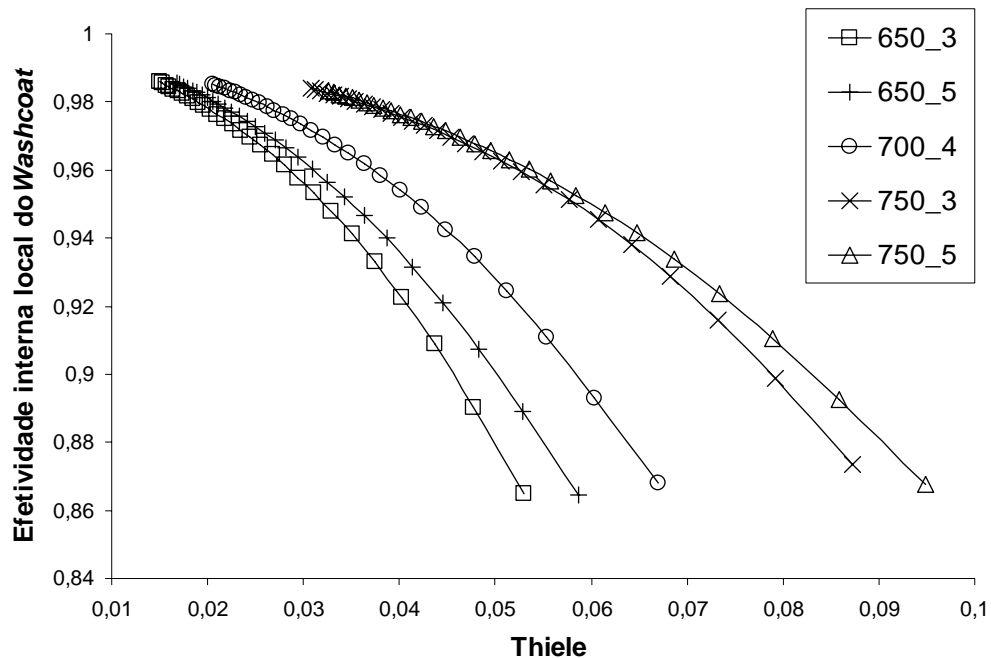


Figura 94 - Efetividade interna local do *washcoat* em função do módulo de Thiele para a simulação não isotérmica.

Na Figura 95, mostra-se as conversões totais de CH_4 e H_2O , as produções totais de H_2 , CO e CO_2 e a seletividade do H_2 em relação ao CO . Observa-se uma produção de H_2 maior para 750°C e $R = 5$. A produção de CO , por outro lado, é máxima a 750°C e $R = 3$, indicando que o excesso de água está deslocando o equilíbrio da reação de deslocamento água-gás para o CO_2 , como mostra o aumento da produção de CO_2 como o aumento de R . O aumento de R , de $R = 3$ para $R = 5$, aumenta a conversão de CH_4 em todas as temperaturas testadas. Na Figura 95, também mostra-se a seletividade do H_2 em relação ao CO . Observa-se que esta aumenta para razões molares vapor de água:metano maiores e diminui com a temperatura. Este comportamento é explicado pelo equilíbrio na reação de deslocamento água-gás.

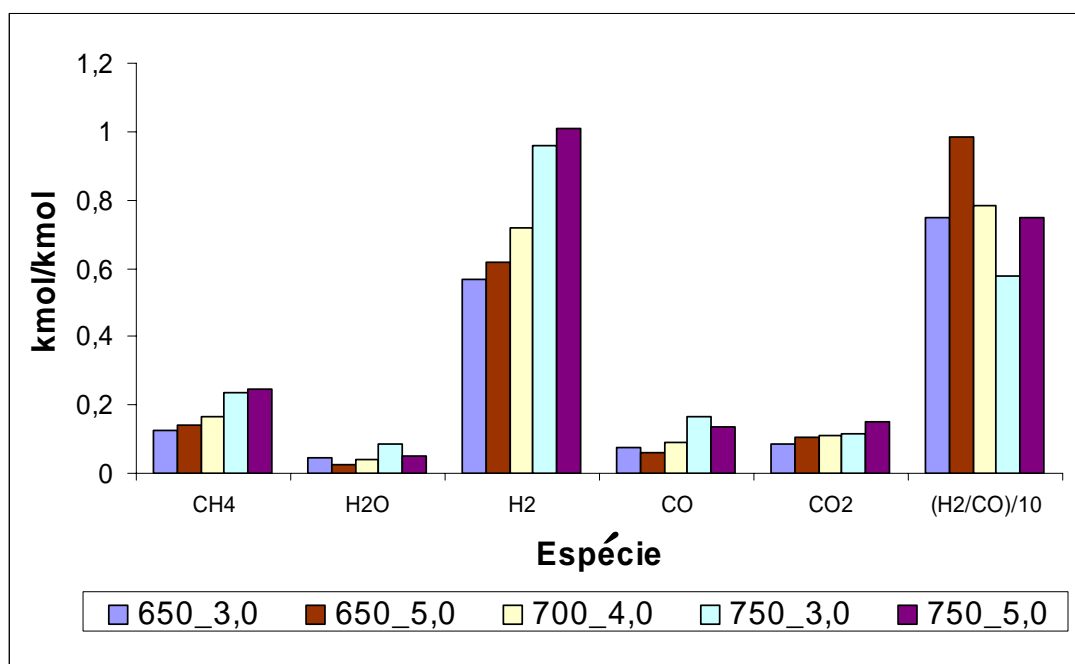


Figura 95 - Conversões totais (CH_4 e H_2O), produções totais (H_2 , CO e CO_2) e seletividade (H_2/CO) para a simulação não isotérmica.

Na Figura 96 mostra-se a variação do quociente entre a fração molar em base úmida do CH_4 obtida na simulação, sobre a fração molar em base úmida do CH_4 obtida da análise de equilíbrio, para diferentes valores de temperatura e razão molar vapor de água:metano, ao longo do reator. Na figura não se inclui o valor correspondente à dupla 750_5 que apresentou valores com ordem de grandeza muito maior que os outros valores mostrados. Nota-se que para a temperatura de 650°C e razão molar vapor de água:metano menor atingiu-se valores próximos ao equilíbrio, mas nas temperaturas maiores e razões molares maiores, os valores estão distantes do equilíbrio. A explicação para este comportamento é que as concentrações em equilíbrio na temperatura e razão molar menores estão mais próximas dos valores de entrada, o que não

acontece com as temperaturas e razões molares maiores, as quais favorecem concentrações menores em equilíbrio de CH_4 na saída.

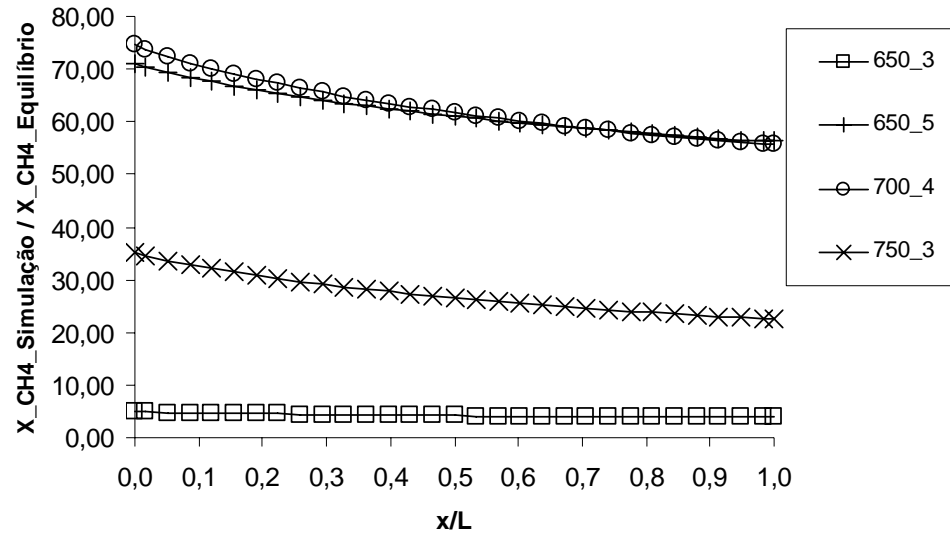


Figura 96 - Quociente entre (X_{CH_4} Simulação não isotérmica) / (X_{CH_4} equilíbrio).

Na Figura 97, mostra-se a variação do quociente entre a fração molar em base úmida do H_2 obtidas da simulação, sobre a fração molar em base úmida do H_2 obtidas da análise de equilíbrio, para diferentes valores de temperatura – razão molar R , ao longo do eixo x . Neste caso, observa-se que os valores calculados para o reator estão mais próximos dos valores de equilíbrio e existe produção maior em temperatura e razão molar vapor de água:metano maior.

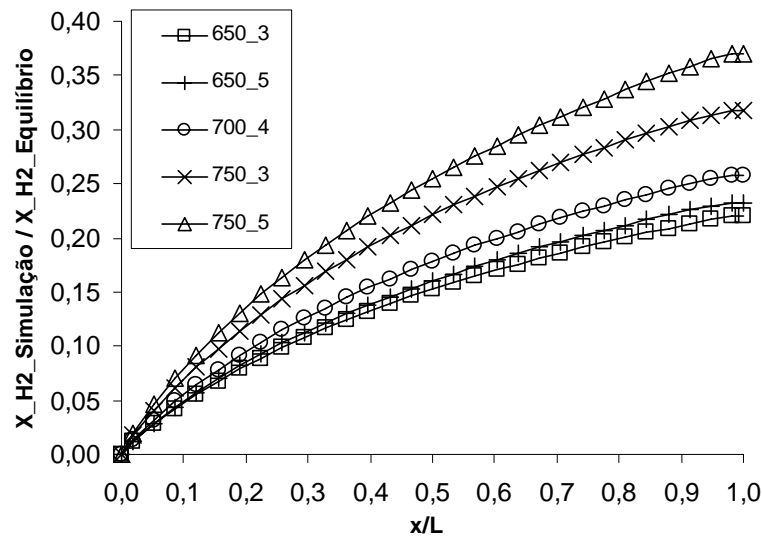


Figura 97 - Quociente entre (X_{H_2} simulação não isotérmica) / (X_{H_2} equilíbrio).

Uma forma de aumentar as taxas de conversão é modificar o *washcoat* para aumento da sua atividade catalítica. Pode-se atuar tanto na porosidade, a fim de aumentar a difusividade efetiva, como na concentração de catalisador (níquel), com o aumento de concentração de sítios catalíticos. A seguir, estas variáveis são modificadas mantendo-se as outras variáveis inalteradas. Os resultados foram gerados para 700°C e $R = 4$.

Na Figura 98, apresenta-se a variação da conversão local de CH_4 com a mudança de porosidade do *washcoat* ao longo do reator. Valores de porosidade acima do valor assumido nas anteriores simulações foram testados visando observar o efeito do aumento da difusividade efetiva na conversão. No entanto nenhuma diferença foi observada em valores abaixo de 0,9 e somente no valor extremo de 0,95 se apresentou mudança significativa.

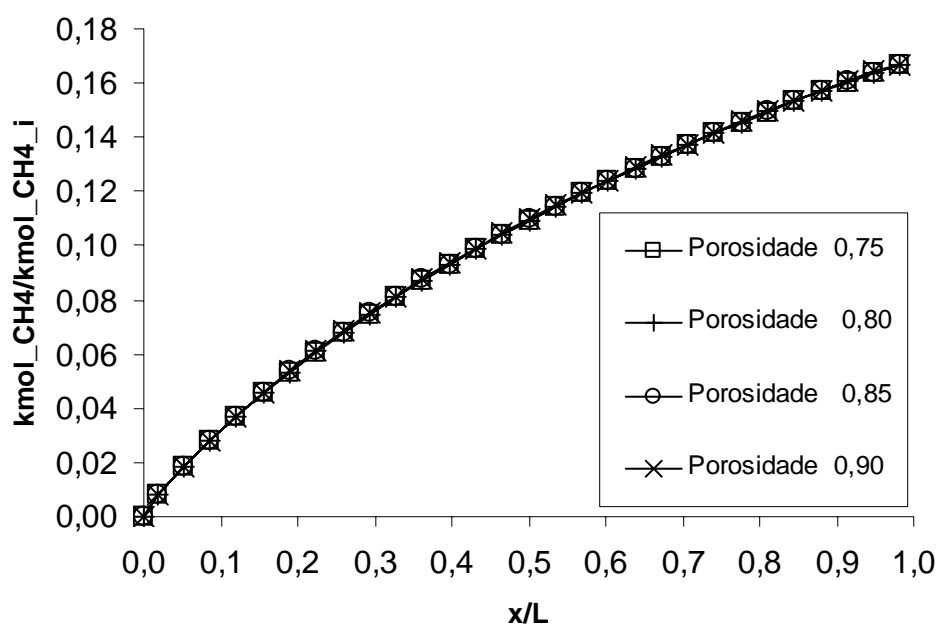


Figura 98 - Variação da conversão local de CH_4 com a mudança de porosidade para a simulação não isotérmica.

Na Figura 99 apresenta-se a variação do fator de efetividade interna ao longo do comprimento do reator, para as diferentes porosidades do *washcoat*. Observa-se que a efetividade interna aumenta com o aumento da porosidade para as porosidades menores e diminui na porosidade maior.

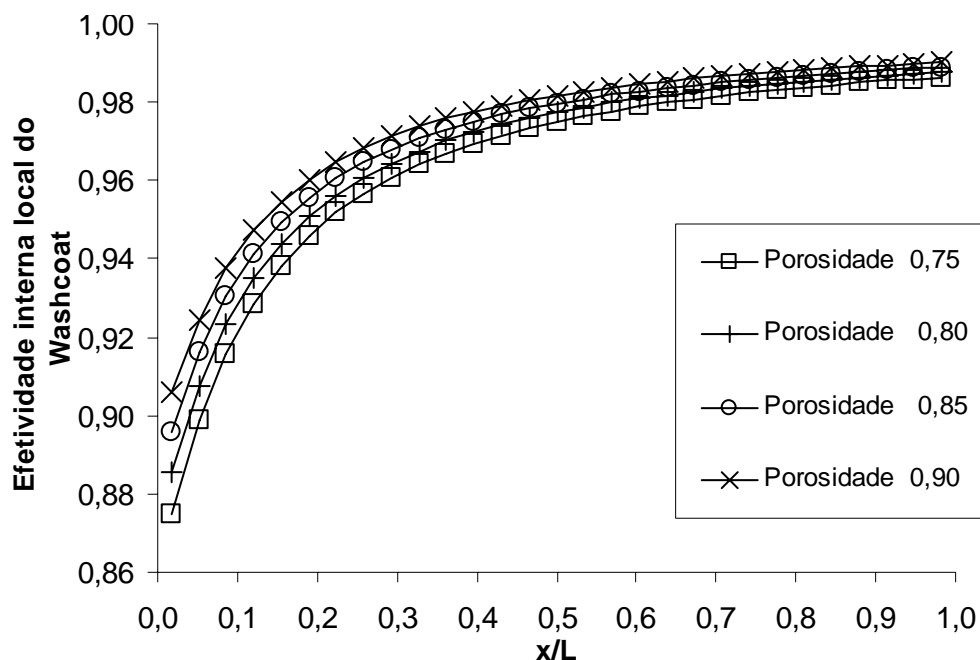


Figura 99 - Variação da efetividade interna com a mudança de porosidade ao longo do reator para a simulação não isotérmica.

Nas Figura 100, apresenta-se a variação deste mesmo fator em função do módulo de Thiele ao longo do reator. O efeito da porosidade do *washcoat* é mais importante no começo do reator (valores altos de módulo de Thiele), porque esta é a região onde a resistência de difusão é mais importante.

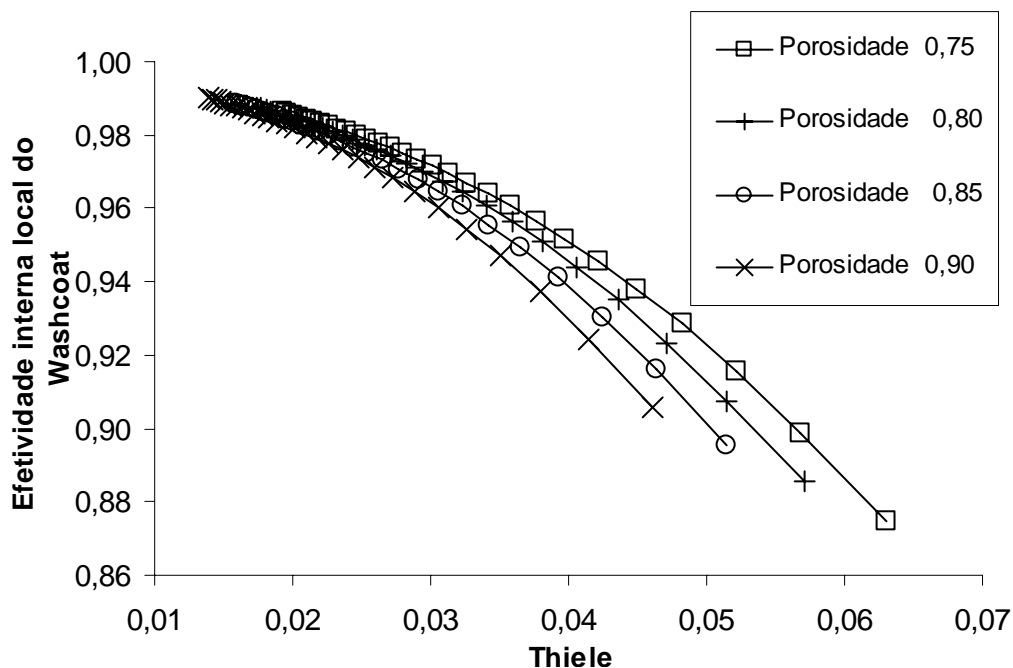


Figura 100 - Variação da efetividade interna com a mudança do número de Thiele para diferentes porosidades ao longo do reator para a simulação não isotérmica.

Na Figura 101, apresentam-se as conversões totais de CH_4 e H_2O e as produções totais de H_2 , CO e CO_2 como também a seletividade do H_2 para com o CO . Observa-se uma maior conversão para a porosidade maior.

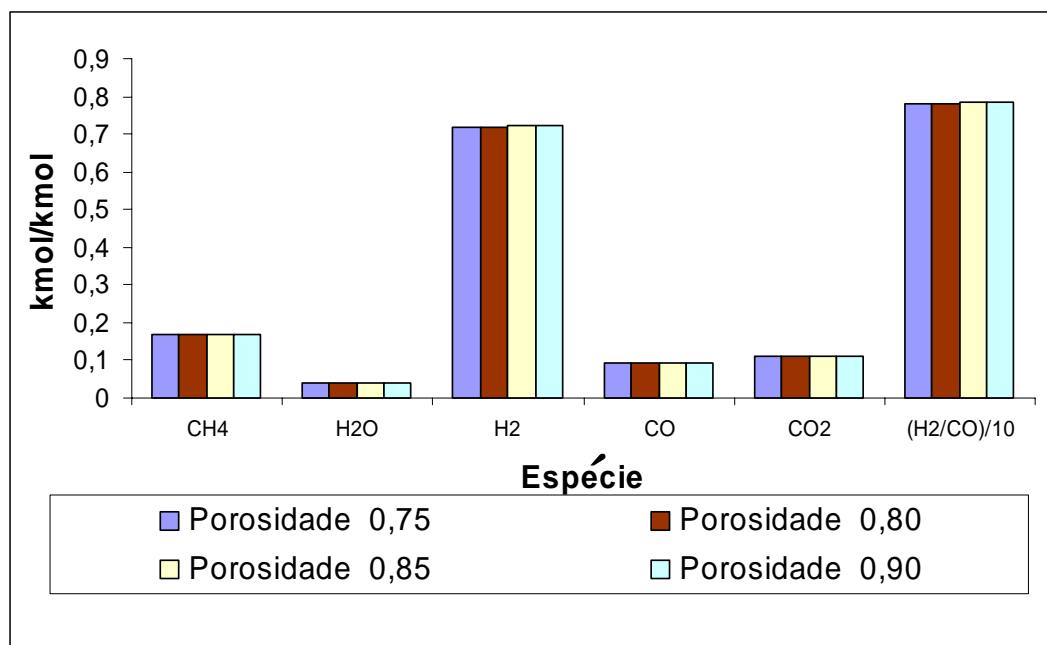


Figura 101 - Conversões totais (CH_4 e H_2O), produções totais (H_2 , CO e CO_2) e seletividade (H_2/CO) para a simulação não isoterma com a mudança da porosidade para a simulação não isotérmica.

Para verificar o efeito da concentração de catalisador no desempenho do reator, foram simuladas condições de reforma a $700^\circ C$ e $R = 4$, com porosidade de *washcoat* de 0,72, e valores de concentração de catalisador abrangendo uma ordem de magnitude a menos e a mais do valor inicial.

Na Figura 102, apresenta-se a variação da conversão local de CH_4 ao longo do reator, com a mudança da concentração de catalisador. Observa-se um aumento de conversão a medida que a concentração de catalisador aumenta. Nota-se porém, que um aumento de 10 vezes na concentração de catalisador implica em um aumento de 2 vezes na conversão final de CH_4 . Isto impõe restrições tanto físicas, por exemplo, qual o máximo de quantidade de catalisador que pode ser utilizado, quanto econômicas, relacionadas ao custo do catalisador e ao custo do processo de impregnação.

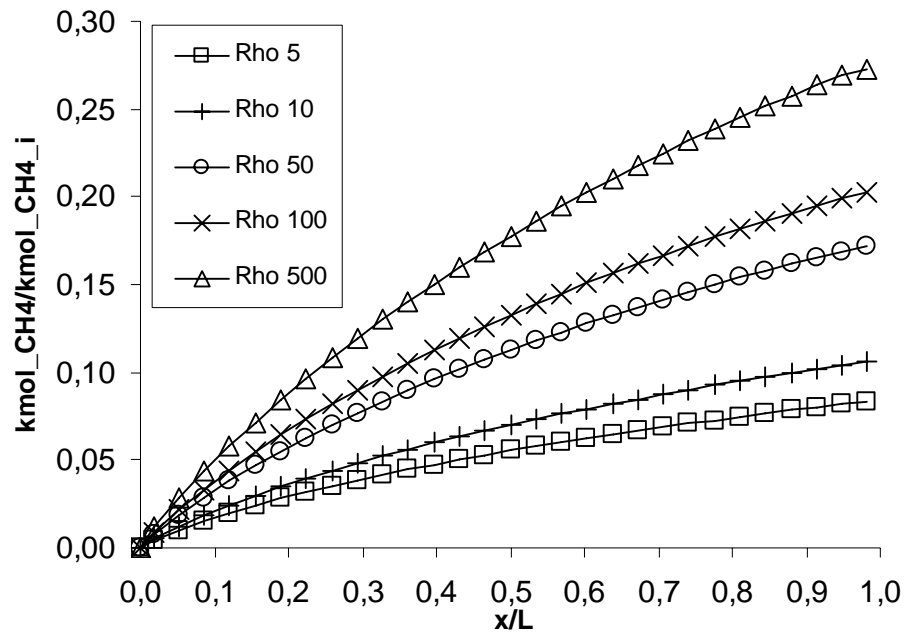


Figura 102 - Variação da conversão local de CH_4 com a mudança de concentração de catalisador para a simulação não isotérmica.

Na Figura 103, mostra-se a variação do fator de efetividade interna local e externa do *washcoat* ao longo do reator, calculado para o CH_4 assim como na Figura 104 a variação deste mesmo fator com o módulo de Thiele. Nota-se que o efeito do incremento da concentração de catalisador faz com que o fenômeno se torne de caráter mais limitado pela difusão e menos pela taxa de reação.

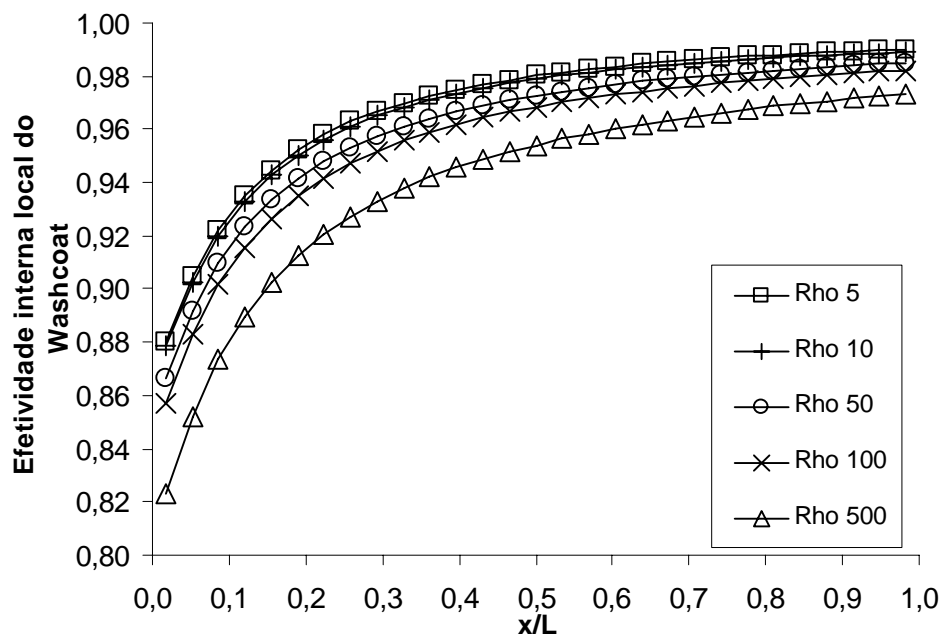


Figura 103 - Variação da efetividade interna com a mudança de densidade de catalisador ao longo do reator para a simulação não isotérmica.

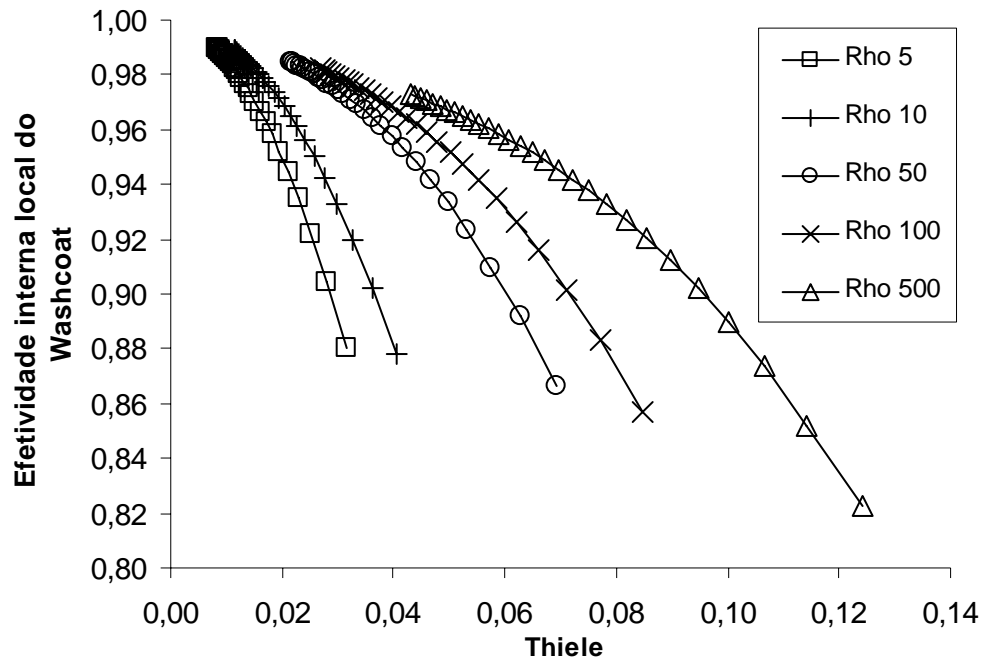


Figura 104 - Variação da efetividade interna com a mudança do número de Thiele para diferentes concentrações de catalisador ao longo do reator para a simulação não isotérmica.

Na Figura 105, mostra-se as conversões totais de CH_4 e H_2O e as produções totais de H_2 , CO e CO_2 como também a seletividade do H_2 para com o CO para as diferentes valores de concentração de catalisador.

Observa-se como o incremento na concentração favorece as condições de funcionamento do processo. No entanto, o aumento relativo quando se multiplica por 10 a concentração de catalisador (de 10 para 100 e de 50 para 500) torna-se menor a medida que a concentração é aumentada. Este efeito decorre de que, embora a taxa de reação torne-se maior com o aumento da quantidade de catalisador, a resistência de difusão permanece inalterada.

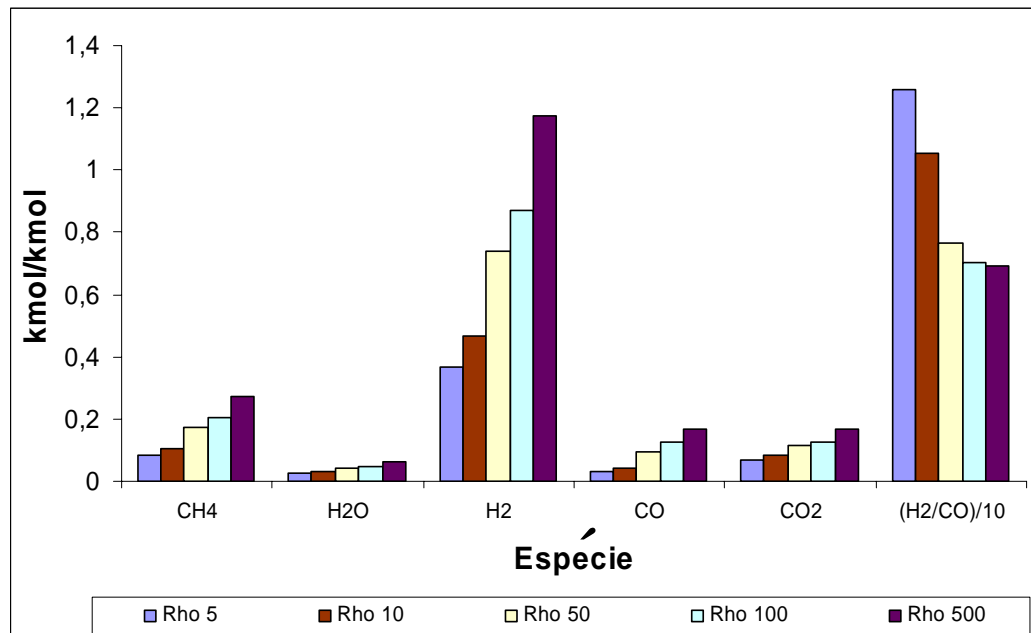


Figura 105 - Conversões totais (CH_4 e H_2O), produções totais (H_2 , CO e CO_2) e seletividade (H_2/CO) para a simulação não isotérmica para diferentes valores de densidade de catalisador.

A análise das condições com transferência de calor permitir extrair considerações gerais sobre as melhores condições de operação para o reator de reforma. Estas conclusões são apresentadas a seguir.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se uma análise da reforma a vapor de metano para a geração de hidrogênio. Inicialmente, realizou-se uma análise termodinâmica para verificar os limites termodinâmicos de formação de espécies químicas, as taxas de transferência de calor e a eficiência térmica do processo. A seguir, desenvolveu-se um modelo de transferência de calor e massa em um reator catalítico e determinou-se as taxas de conversão, produção e seletividade na formação do hidrogênio. Com o modelo, analisou-se também aspectos de efetividade do catalisador e de transferência de calor no reator. O trabalho enfocou reatores do tipo monolíticos revestidos internamente por uma camada de revestimento poroso catalítico. Com isso foram verificadas as condições adequadas de operação de um reformador para suprir hidrogênio para uma célula a combustível PEM para a geração de 5 kW de potência elétrica. Os resultados do estudo permitem concluir o que segue.

1. Uma vazão total (incluindo o diluente) de entrada de 15×10^{-3} kg/s, composta por aproximadamente 70% de diluente e o restante pela mistura reagente distribuída de acordo com a razão molar vapor de água metano indicada, é suficiente para gerar a quantidade de hidrogênio capaz de produzir 5kW de potencia nas condições assumidas.

2. A secção de entrada do reator é a mais ativa quimicamente mesmo que a efetividade nela seja baixa. Isto ocorre devido ao fato de que a alta taxa de reação na interface impede que os reagentes alcancem profundidade significativa no *washcoat*. Com isto, a produção de hidrogênio é maior no começo e depois diminui. Efeitos similares aos observado no hidrogênio promovem também a formação do monóxido de carbono.

3. Altas produções de hidrogênio são obtidas em temperaturas de 750°C e razão molar vapor de água:metano entre 3 e 4 para uma pressão de 1,2 atm., no entanto as melhores seletividades com respeito ao monóxido de carbono se encontram na em razão molar 5 a temperaturas entre 650 e 750 °C.

4. Valores inferiores a 0,34 para o Biot mássico indicam que a resistência à transferência de massa por convecção no canal é ligeiramente superior à resistência por difusão, no entanto esta última torna-se menos importante à medida que a taxa de reação diminui. Por outro lado,

números de Biot térmicos menores do que 0,1 indicam que uma hipótese de temperatura constante dentro do *washcoat* pode ser assumida.

5. Uma queda progressiva da temperatura da fase gasosa ao longo do reator evidencia um comportamento endotérmico da reação global. Esta queda varia pouco com a mudança de condições dentro do domínio escolhido.

6. Uma alta conversão de metano foi observada em altas temperaturas e em baixas razões molares.

7. A razão molar vapor de água:metano consegue influenciar fortemente a produção do monóxido de carbono mas não tem tanta influência na produção do hidrogênio.

8. Ao contrário do resultado da análise de equilíbrio, onde a temperatura da reforma possuía um efeito pequeno na conversão de CH_4 , na análise com transferência de calor, esta se reveste de maior importância, evidenciando os efeitos da transferência de massa convectiva e por difusão nas taxas de conversão.

9. A análise da efetividade interna em função do módulo de Thiele permite concluir que a reação global é fortemente controlada pela difusão de massa no início do reator e torna-se controlada pela cinética química a medida que se aproxima do final do reator.

10. Os resultados da simulação com transferência de calor aproximam-se dos resultados da análise de equilíbrio somente em condições de baixa temperatura e baixa razão molar vapor de água:metano. Para as condições onde a formação de hidrogênio é maior, a simulação forneceu resultados iguais a cerca de 10% dos valores equilíbrio.

11. Da avaliação feita com a mudança de condições de porosidade e concentração de catalisador pode se concluir que o aumento da porosidade não afeta significativamente as conversões e produções enquanto que o aumento da concentração de catalisador sempre resulta em aumento das taxas de conversão e geração de produtos, atingindo, porém, uma condição de saturação. A medida que se aumenta a concentração de catalisador aumenta-se também a produção de hidrogênio, mas diminui-se a seletividade do hidrogênio com relação ao CO .

Levando em consideração as observações acima, pode-se recomendar duas opções para a operação do reator. A primeira é uma opção de máxima produção de hidrogênio e a segunda é

uma opção de máxima seletividade com respeito ao monóxido de carbono. Considerando que a concentração de monóxido de carbono na saída permanece relativamente alta, em qualquer uma das duas condições, recomenda-se trabalhar com máxima produção de hidrogênio e buscar retirar o monóxido de carbono por outros métodos auxiliares. Ainda, verifica-se que uma forma mais eficaz de promover uma maior conversão do metano seria deslocando o equilíbrio da reação global para o lado dos produtos, através da remoção de hidrogênio dos produtos durante a reforma.

Recomendações para trabalhos futuros são:

1. O projeto e construção de um reformador de laboratório para testes de desempenho e validação dos resultados obtidos.
2. A ampliação do modelo do reator empregando um modelo bidimensional axisimétrico (cilíndrico), em um primeiro estágio, e tridimensional em um segundo estágio.
3. Avaliar experimentalmente as cinéticas de reação para um reator monolítico de cordierita revestido com meio de alumina impregnado com níquel.
4. Desenvolver teoricamente os mecanismos cinéticos e estudar a modificação dos mecanismos (transição) com as variações de pressão, temperatura e propriedades do metal (orientação dos planos cristalinos, tipo de retículo cristalino, etc.) nos locais catalíticos.
5. Integrar os modelos, através de um tratamento multiescala (sítio catalítico - *washcoat* - reator), e comparar com as medições cinéticas e com os resultados do reator experimental.
6. Realizar as análises termo econômicas do reformador integrado à célula a combustível levando em consideração a necessidade de tratamento de remoção de CO.
7. Integrar experimentalmente um reator à uma célula a combustível com controle do reator pelo monitoramento da demanda da célula.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIIS, A. M. LIM, C. J. GRACE, J. R. The fluidized-bed membrane reactor for steam methane reforming: model verification and parametric study. Chemical Engineering science. Vancouver, Canada. 27 november 1996, v. 52, p. 1609-162.
- AHMED, S. M. Krumpelt; Hydrogen from hydrocarbons fuels for fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy. Argonne National Laboratory, Electrochemical Technology program, 9700S. cass avenue, II 60439-4837 USA. 2001, v. 26, p. 291-301
- AMADEO N.E., LABORDE M.A. Hydrogen production from the low-temperature water gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor. International Journal of Hydrogen Energy. Buenos Aires, Argentina. December 1995, v. 20, Issue 12, p. 949-956.
- BARBIERI, Giuseppe. DI MAIO, Francesco P. Simulation of the methane steam re-forming process in a catalytic Pd Membrane reactor. Rende (CS), Italy. 1997, v. 36, p. 2121-2127.
- BATISTA. Marcelo S, et al. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. Journal of Power Sources. São Carlos, SP, Brazil. 10 may 2003, v. 124, p. 99-103.
- BATISTA. Marcelo S, et al. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. Journal of Power Sources. SP, Brazil. 7 June 2004, v. 134, p. 27-32.
- BATISTA. Marcelo S, et al. Evaluation of the water-gas shift and CO methanation processes for purification of reformat gases and the coupling to a PEM fuel cell system. Journal of Power Sources. SP, Brazil. 19 February 2005, v. 145, p. 50-54.
- BERMAN. A, KARN. R. K, EPSTEIN. M; Kinetic of Steam reforming of methane on Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides. Applied catalysis A:. Rehovot, Israel. 1 December 2004. General, v. 282, p. 73-83.
- BIC, Boreskov Institute of Catalysis, Department of Environmental Catalysis. Laboratory of Environmental Catalysis. Disponível em: <http://www.catalysis.nsk.su/envicat/rnd/3.htm> e <http://www.catalysis.nsk.su/envicat/rnda/5.htm> Acesso em: 18 fevereiro de 2006.
- BIRD, Robert Byron. STEWART, Warren E. LIGHTFOOT, Edwin N. Transport Phenomena. New York: John Wiley & Sons. 1960. p. 780.
- BORMAN, Gary. L. RAGLAND, Kenneth. W. Combustion Engineering, McGraw-Hill, Boston, EUA, 1998.
- BP, a, BRITISH PETROLEUM. PUTTING ENERGY IN THE SPOTLIGHT. Statistical Review of World Energy. June 2005. Disponível em: <http://www.bp.com/downloads.do?categoryId=9003093&contentId=7005944>>. Acesso em: novembro de 2005.
- BP, b, BRITISH PETROLEUM. MAKING THE RIGHT CHOISE. Sustainability report 2004. Disponível em:

<<http://www.bp.com/downloadlisting.do?categoryId=666&contentId=2004066>>. Acesso em: novembro de 2005.

BP,c, BRITISH PETROLEUM. Disponível em:

<<http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=4453&contentId=7004951>>.

Acesso em: novembro de 2005.

BRASIL, SECRETARIA DE ENERGIA. MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço energético nacional, Brasília, 2004. 169 pg. Ilustradas – 29,7 cm

BROWN. Lee F; A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. International Journal of hydrogen energy . Los Alamos, NM 87545, USA. 2001, v. 26, p. 381-397.

CHAN. S. H, WANG. H. M; Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell application. International Journal of hydrogen energy. Nanyang , Singapore. 2000, v. 25, p. 441-449.

ÇENGEL, Yunus A. BOLES, Michael A.; Termodinamica, 2, ed. Tomo II. New York. Mc Graw-Hill. 1997. p. 865. Impreso en español. Bogotá, Colombia.

DIAS. Joelmir A.C., ASSAF. José M.; The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/gamma Al₂O₃. Journal of power sources. São Carlos, Brazil; 23 may 2004.

(EES) Engineering Equation Solver.

EIA, THE ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION . Energy information administration – official energy statistics from the USA government. Agencia estatística do departamento de energia dos Estados Unidos. Disponível em: <<http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/world.html>>. Acesso em: novembro de 2005.

ELNASHAIE, S. S. E. H. On the non-monotonic behaviour of methane-steam reforming kinetics. Chemical Engineering science. Riyadh , Saudi Arábia. 19 may 1989 (1990), v. 45, p. 491-501.

FACT. FACILITY FOR THE ANALYSIS OF CHEMICAL THERMODYNAMICS. Disponível em: <<http://www.crct.polymtl.ca/fact/>>. Acesso em: XX nov. 2005.

FOGLER, H. Scott. Elements of chemical reaction engineering. 3. ed. New York: Prentice Hall, 1999. 967 p.

FROMENT, Gilbert F. BISCHOFF, Kenneth B. Chemical Reactor Analysis and Design. 2. ed. New York. Wiley, John Wiley & Sons. 1990. p. 664. Wiley series in chemical engineering paginas consultadas 482-491

GALLUCCI, Fausto. PATURZO, Luca. BASILE, Angelo. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. . International Journal of hydrogen energy. Rende (CS) Italy. 1 Aug. 2003, v. 129, p. 611-617.

- HACKER, Viktor, et al. The role of fuel cells as key technology in the transition to clean energy for transportation. Sem journal definido. A-8010 Graz, Austria; September 2004.
- HANAMURA, K. Akagi and K. Koyanagi, Autothermal reforming by reciprocating-flow super-adiabatic combustion in porous media, Proceedings of the 5th ASME/JSME Joint Thermal Engineering Conference, pp.1-6, San Diego, California, 1999
- HOANG. D.L, CHAN.S.H; Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell application. Applied Catalysis A. Nanyang, Singapore 639798, Singapore. 25 march 2004. General, v. 268, p. 207-216.
- HOANG. D.L, CHAN.S.H, DING.O.L; Kinetic and modelling study of methane steam reformer over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support. Chemical Engineering Journal. Nanyang, Singapore. 9 June 2005, v. 112, p. 1-11.
- HOU, Kaihu. HUGHES, Ronald; The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O catalyst. Chemical Engineering Journal. A chemical Engineering Unit, Salford Manchester M5 4WT, UK. 11 October 2000 (2001), v. 82, p. 311-328
- INSTITUTO LATINO AMERICANO DE LA COMUNICACION EDUCATIVA. La ciencia para todos. Disponível em: http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm. Acesso em: XX nov. de 2004.
- IPCC, INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Special report on carbon dioxide capture and storage. Full report out 2005. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/activity/srccs/index.htm>. Acesso em: novembro de 2005.
- ISMAGILOV, Z.R. et al. A catalytic heat-exchanging tubular reactor for combining of high temperature exothermic and endothermic reactions. Chemical Engineering Journal. Novosibirsk, Russia. 3 November 2000, (2001). v. 82, p. 355-360
- JOHAN J. Heiszwolf. Introduction to Monoliths. Disponível em: <http://www.dct.tudelft.nl/monoliet/Intro/introduction.html> Acesso em: 18 fevereiro de 2006
- JOHNSON MATTHEY PLC. Fuel Cell Today. Disponível em: <http://www.fuelcelltoday.com/> >. Acesso em: novembro de 2005.
- JORGENSEN, S. Lægsgaard. NIELSEN, P. E. Hojlund. LEHRMANN, P. Steam reforming of methane in a membrane reactor. Catalysis Today. Lyngby, Denmark. 1995, v. 25, p. 303-307.
- KAVIANY, Massoud, Principles of Heat Transfer in Porous Media., 2. ed., New York. Springer-Verlag, 1998.
- KAVIANY, Massoud. Principles of Heat Transfer, John Wiley & Sons, 2001.
- KORDESCH, Karl . SIMADER, Gunter. Fuel Cells And Their Applications VCH. 1996. 300 P.
- KUO, Kenneth K. Principles of combustion; Distinguished Alumni Professor Department of Mechanical Engineering. Pennsylvania. USA: A Wiley-Interscience Publication; John Wiley & Sons, 1986. 810 p.

- DICKS, Andrew. LARMINE, James. FUEL CELL SYSTEM EXPLAINED. Wiley, 2002. 160p.
- LEVENT, Menderes, BUDAK Gökhan, KARABUTUT Abdulhalik; Estimation of concentration and temperature profiles for methane-steam reforming reaction in a porous catalyst. Fuel Processing Technology. Erzurum, Turkey, 19 Feb. 1998, v. 55, p. 251-263.
- LIU, Zhong-Wen. JUN, Ki-Won. ROH, Hyun-Seog. PARK, Sang-Eon. Hydrogen production for FC through methane reforming at low temperatures. Journal of Power Sources. South Korea. 30 May 2002, v. 111, p. 283-287.
- LUTZ. Andrew E, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. International Journal of hydrogen energy. Alaska, Fairbanks, AS USA. 2003, v. 28, p. 159-167.
- MALISKA, Clovis R. Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional, 2. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Tecnicos e Científicos Editora S.A, 2004. 453 p.
- MASEL, Richard I. Chemical kinetics and catalysis. University of Illinois at urban-Champaign USA: Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2002. 952 p.
- MATHIAK, et al. Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW_{el} PEM fuel cell. Journal of Power Sources. Duisburg, Germany. 2004, v. 131, p. 112-119.
- MATSUMARA. Yasuyuki, NAKAMORI. Toshie; Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. Applied Catalysis A: Kyoto , Japan. 21 August 2003. v. 258, p. 107-114.
- MERZEDUR, minas M. KAVIANY Massoud. Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity. AIChE Journal. Jan 2002. Ann Arbor, Michigan, USA, V.48, N.1, p. 15-24
- MILLS, Anthony F. Transferencia de calor. Los Angeles. Mc Graw – Hill/Irwin.1997.p.932.versión en español
- NETTO, Luiz Ferraz. Feira de ciências. Os sentidos das reações parte 02. Disponível em: <http://www.feiradeciencias.com.br/sala21/21_25.asp>. Acesso em: novembro de 2005
- NIELSEN, Mads Pagh. KAER, Soren Knudsen; Modeling a PEM fuel cell natural gás reformer. Proceedings of ECOS 2003. Aalborg University Institute of Energy Technology 9220, Aalborg East Denmark. Copenhagen, Denmark: June 30 – July 2, 2003, p. 929-937.
- OKLANY, J. S. HOU, K. HUGHES, R. A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for steam reforming of methane. Applied Catalysis A: General. Salford UK. 23 June 1997 (1998), v. 170, p. 13-22.
- PATANKAR, Suhas V. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. New York: Mc Graw Hill. 1980. p. 197.
- PETTERSSON Lars J., WESTERHOLM Roger, ; State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research need. International Journal of Hydrogen Energy. Stockholm Sweden. 2001, v. 26, p. 243-264.

- PSEL, Process Systems Enterprise Limited. The model company. Disponível em: http://www.psenderprise.com/gproms/applications/catalyst_monolith_reactors.html
Acesso em: 18 fevereiro de 2006
- REYNOLDS, W. S. STANJAN chemical equilibrium solver, v 4.00 huge. Stanford, CA 94305-3030 USA. 1995, versão. 4.00.
- ROSNER, D. E., Transport Processes in Chemically Reacting Flow Systems, Dover, New York, 2000
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., BAK HANSEN J-H; CO₂ reforming of methane over transition metals. Journal of catalysis, Lyngby, Denmark; 29 March 1993, v. 144, p. 38-49
- SAFFIOTI, Waldemar. Fundamentos de química: química geral, inorgânica e físico-químico. São Paulo, Brasil: Companhia editorial nacional, 1968. v. 1
- SIEMENS POWER GENERATION. Siemens. Disponível em:
<<http://www.powergeneration.siemens.com/en/fuelcells/index.cfm>>. Acesso em: novembro de 2005.
- SIEMENS POWER GENERATION GROUP. Fuel cell applications and types – developments and potentials. Power Journal, Magazine of the Siemens Power Generation Group. Janeiro de 2001. Disponível em:
<http://www.powergeneration.siemens.com/download/pool/1_PJ_1_01_e_Hassmann_neu.pdf>. Acesso em: novembro de 2005.
- SOARES, Jose Luciano. Desenvolvimento de novos adsorventes e processos híbridos em reforma catalítica por vapor de água. 2003. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- TWIGG, V. Martyn. Catalyst Handbook. 2. ed. Cleveland England: Wolfe Publishing Ltd, 1989. 608 p.
- UTAKA. Toshimasa, SEKIZAWA. Koshi, EGUCHI. Koichi; CO removal by oxygen-assisted water gas shift reaction over supported Cu catalysts. Applied catalysis A, Fukuoka 816-8580 Japan. 2 august 1999 (2000). General, v. 194-195, p. 21-26.
- WEC STATEMENT 2004. Reflections on the dynamic of oil and natural gas markets. Disponível em: <<http://www.worldenergy.org/wec-geis/global/downloads/statements/stat2004en.pdf>>. Acesso em: novembro de 2005.
- XIU, Guo-hua. et al. Simulation of five-step one-bed sorption-enhanced reaction process. AIChE Journal. Porto, Portugal. Dec. 2002, v. 48, n.12 p. 2817-2832.
- XU, Jianguo. FROMENT Gilbert F. Methane Steam Reforming I, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. AIChE Journal, Gent Belgium, Jan. 1989, v. 35, n.1, p. 88-96
- XU, Jianguo. FROMENT Gilbert F. Methane Steam Reforming II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation. AIChE Journal. Gent, Belgium. January 1989, v. 35 n.1, p. 97-103.

ANEXO A

Resultados da Análise de Equilíbrio. A listagem detalhada da análise comparativa das diferentes vazões das espécies químicas em condições periféricas do domínio é apresentada.

Vazões das espécies químicas em condições periféricas do domínio para 1 kW

Espécie	Vazão	400 - 2	400 - 6	900 - 2	900 - 6
CH ₄ _r *	Molar [kmol/s]	1,55e-05	7,32e-06	2,74e-06	2,48e-06
	Mássica [kg/s]	2,49e-04	1,17e-04	4,39e-05	3,97e-05
	Volum. [m3/h]	1,37e-00	6,44e-01	2,41e-01	2,18e-01
CH ₄ _q **	Molar [kmol/s]	2,99e-06	3,76e-06	1,45e-06	2,24e-06
	Mássica [kg/s]	4,80e-05	6,04e-05	2,33e-05	3,59e-05
	Volum. [m3/h]	2,64-e01	3,31e-01	1,28e-01	1,97e-01
H ₂ O	Molar [kmol/s]	3,16e-05	4,47e-05	5,58e-06	1,51e-05
	Mássica [kg/s]	5,69e-04	8,05e-04	1,00e-04	2,72e-04
	Volum. [m3/h]	3,43e+01	4,84e+01	6,04e-00	1,64e+01
H ₂	Molar [kmol/s]	8,63e-06	8,63e-06	8,63e-06	8,63e-06
	Mássica [kg/s]	1,74e-05	1,74e-05	1,74e-05	1,74e-05
	Volum. [m3/h]	7,60e-01	7,60e-01	7,60e-01	7,60e-01
CO	Molar [kmol/s]	1,08e-07	7,34e-08	7,58e-06	4,11e-06
	Mássica [kg/s]	3,03e-06	2,06e-06	2,12e-04	1,15e-04
	Volum. [m3/h]	9,51e-03	6,46e-03	6,67-01	3,62e-01
CO ₂	Molar [kmol/s]	4,08e-06	4,10e-06	1,57e-06	4,17e-06
	Mássica [kg/s]	1,80e-04	1,81e-04	6,90e-05	1,83e-04
	Volum. [m3/h]	3,59e-01	3,62e-01	1,38e-01	3,67e-01

(*)metano para reforma (**) metano para combustão.

Vazões das espécies químicas em condições periféricas do domínio para 5 kW

Espécie	Vazão	400 - 2	400 - 6	900 - 2	900 - 6
CH ₄ _r *	Molar [kmol/s]	7,76e-05	3,66e-05	1,37e-05	1,24e-05
	Mássica [kg/s]	1,25e-03	5,87e-04	2,20e-04	1,99e-04
	Volum. [m3/h]	6,84e00	3,22e00	1,21e00	1,09e00
CH ₄ _q **	Molar [kmol/s]	1,50e-05	1,88e-05	7,26e-06	1,12e-05
	Mássica [kg/s]	2,40e-04	3,02e-04	1,16e-04	1,79e-05
	Volum. [m3/h]	1,32e00	1,66e00	6,39e-01	9,84e-01
H ₂ O	Molar [kmol/s]	1,58e-04	2,23e-04	2,79e-05	7,56e-05
	Mássica [kg/s]	2,85e-03	4,02e-03	5,02e-04	1,36e-03
	Volum. [m3/h]	1,71e+02	2,42e+02	3,02e+01	8,20e+01
H ₂	Molar [kmol/s]	4,422e-05	4,422e-05	4,422e-05	4,422e-05
	Mássica [kg/s]	8,84e-05	8,84e-05	8,84e-05	8,84e-05
	Volum. [m3/h]	3,80e00	3,80e00	3,80e00	3,80e00
CO	Molar [kmol/s]	5,40e-07	3,67e-07	3,79e-05	2,06e-05
	Mássica [kg/s]	1,51e-05	1,03e-05	1,06e-03	5,76e-04
	Volum. [m3/h]	4,76e-02	3,23e-02	3,34e00	1,81e00
CO ₂	Molar [kmol/s]	2,04e-05	2,05e-05	7,83e-06	2,08e-05
	Mássica [kg/s]	8,98e-04	9,03e-04	3,45e-04	9,17e-04
	Volum. [m3/h]	1,80e00	1,81e00	6,90e-01	1,84e00

(*)metano para reforma (**) metano para combustão.

ANEXO B

Resumo dos Dados de Cinética Química da Literatura – Listagem detalhada dos valores das constantes na cinética química de reforma a vapor encontradas na literatura.

AUTOR	ARTIGO			
	NOME	REFERÊNCIA	CIDADE / PAÍS	TIPO DE ESTUDO
XU FROMENT XF 1989	Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics.	AIChE J. vol 35 N 01 pp 88 - 96	Gent, Belgium	Exp & Simul
ELNASHAILE, ADRIIS, UBAID, SOLIMAN. EAU 1990	On the non-monotonic behaviour of methane-steam reforming kinetics	Chem. Eng. Scien vol 45, N2 pp 491 - 501	Riyadh Saudi Arabia	Simulation Parametric
ADRIIS, LIM, GRACE. ALG 1996	The fluidized-bed membrane reactor for steam methane reforming: model verification and parametric study.	Chem. Eng. Scien vol 52, N10 pp 1609 - 1622	Vancouver Canada	Simulation
BARBIERI, DI MAIO. BD 1997	Simulation of the methane steam re-forming process in a catalytic Pd Membrane reactor	Ind. Eng. Chem. Res vol 36 pp 2121 - 2127	Rende Italy	Simulation
HOU, HUGHES. HH 2001	The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al ₂ O ₃ catalyst.	Chem. Eng. J. vol 82 pp 311 - 238	Manchester UK	Exp & Simul
XIU, SOARES, LI, RODRIGUES. XSL 2002	Simulation of five-step one-bed sorption-enhanced reaction process	AIChE J. vol 48 N 12 pp 2817 - 2832	Porto Portugal	Simulation
NIELSEN KAER NK 2003	Modeling a PEM fuel cell natural gas reformer	Proceedings of ECOS June 30 to July 02 pp 929 - 937	Copenhagen Denmark	Simulation
GALLUCCI PATURZO BASILE GPB 2004	A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor.	Int J. Hydr. Enege vol 29 pp 611 - 617	Rende Italy	Simulation
HOANG CHAN HC 2004	Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell application	Applied Catalysis A vol 268 pp. 207-216	Singapore Singapore	Simulation
HOANG CHAN DING HCD 2005	Kinetic and modelling study of methane steam reformer over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support.	Chem. Eng. J. vol 112 pp 1 - 11	Singapore Singapore	Exp & Simul

CONDIÇÕES			
TEMPERATURA °C	PRESSÃO	TAXA VAPOR:METANO	OUTROS
500 - 574 300 - 400	3 bar 5 bar 10 bar 15 bar	3,0:1 5,0:1	Ni/MgAl ₂ O ₄ Spinel BET 58 m ² 15,2%nickel
526,85 - 926,85	0,1 - 1,5 MPa	1,0:1 2,0:1 3,0:1 6,0:1	rho cat 1225 kg/m ³ Molar Flux 3 kmol/h
541 600 700 800	0,64 MPa 1,50 MPa	3,5:1	1-Porosidade 0,50%
300 500	136 kPa	3,0:1	Isobárico Isotérmico
474,85 524,85 549,85	120 kPa 300 kPa 450 kPa 600 kPa	4,0:1:1 5,5:1:1 7,0:1:1	Ni/ α -Al ₂ O ₃ BET 14,3(m ² /g) RhoC 3 g/cm ² Porositi 0,44
450 650	445,7 kPa 125,7 kPa	6,0:1	comercial a base de niquel
Características iguais que as de Xu eFroment 89			
300 - 500	10e5 Pa 10e6 Pa	3:1 - 9:1	methane feed flow ate 1,21e-5 mol/s
300-1200	1 atm	A/F =3,5 W/F =1,5	9,8% Nickel space velocity 20000/h
499,85 799,85	1,5 bar	2 - 5	niquel sulfide Ni-0309S wt Ni % = 9,8 155 m ² /g
Residence time >3,6 kgcat-s/mol			

EQUILÍBRIO			
Originais			Convertidos
Ki			Ki
Para $T_g = Cte = 1023 \text{ K}$			(presssão Pa)
K1 = $4.707e12 * EXP(-224000/RT)$ K2 = $0.01142 * EXP(37300/RT)$ K3 = K1+K2	1,73E+01 9,16E-01 1,58E+01	bar2 adm. bar2	1,77E+11 9,16E-01 1,62E+11
K1 = $(EXP(-26830/t+30.114)) * 0.01$ K2 = $(EXP(4400/T-4.036))$ K3 = K1+K2	4,90E-01 1,30E+00 6,38E-01	MPa2 adm. MPa2	4,90E+11 1,30E+00 6,38E+11
K1 = $(EXP(-26830/t+30.114))$ K2 = $(EXP(4400/T-4.036))$ K3 = K1+K2	4,90E+01 1,30E+00 6,38E+01	MPa2 adm. MPa2	4,90E+13 1,30E+00 6,38E+13
K1 = $=5.75E10 * EXP(-11476/AG\$7)$ K2 = $=0.0126 * EXP(4639/T)$ K3 = $7.24E8 * EXP(-21646/T)$	7,74E+05 1,17E+00 4,70E-01	MPa2 adm. MPa2	7,74E+17 1,17E+00 4,70E+11
K1 = $1,198E17 \exp(-26830/T)$ K2 = $1,767E-2 \exp(4400/T)$ K3 = $2,117E15 \exp(-22430/T)$	4,90E+05 2,40E-04 6,38E+05	kPa2 adm. kPa2	4,90E+11 2,40E-04 6,38E+11
K1 = $1/(EXP(0.2513 * S29^4 - 0.3665 * S29^3 - 0.58101 * S29^2 + 27.1337 * S29 - 3.277))$ K2 = $EXP(-0.29353 * T^3 + 0.63508 * T^2 + 4.1778 * T + 0.31688)$ K3 = K1+K2 t = $1000/T - 1$	4,90E+01 1,25E+00 6,12E+01 -2,26E-02	atm adm. atm	5,03E+11 1,25E+00 6,28E+11
K1 = 4.707E12 K2 = 0.01142 K3 = 5.375E10	4,71E+12 1,14E-02 5,38E+10	bar2 adm. bar2	4,83E+22 1,14E-02 5,52E+20
K1 = $=5.75E10 * EXP(-11476/AG\$7)$ K2 = $=0.0126 * EXP(4639/T)$ K3 = $7.24E8 * EXP(-21646/T)$	7,74E+07 1,17E+00 4,70E+01	bar2 adm. bar2	7,94E+17 1,17E+00 4,82E+11
K1 = $=5.75E10 * EXP(-11500/AG\$7)$ K2 = $=0.0126 * EXP(4600/T)$ K3 = $7.24E8 * EXP(-21600/T)$	7,56E+07 1,13E+00 4,91E+01	bar2 adm. bar2	7,76E+17 1,13E+00 5,04E+11

ADSORÇÃO									
$K_j = A(K_j) \exp(-H_j/RT)$ (1)									
Valores originais na referência						Valores convertidos			
Ni	A(Kj)		Hj		Kj		A(Kj)	Hj	Kj
Para Tg = Cte = 1023 K							(presssão Pa)	(J/kmol)	(presssão Pa)
CO	8,23E-05	1/bar	-70,65	kJ/mol	3,33E-01	1/bar	8,122E-10	-7,065E+07	3,28E-06
H2	6,12E-09	1/bar	-82,92	kJ/mol	1,05E-04	1/bar	6,040E-14	-8,292E+07	1,03E-09
CH4	6,65E-04	1/bar	-38,28	kJ/mol	5,99E-02	1/bar	6,563E-09	-3,828E+07	5,91E-07
H2O	1,77E+05	adm.	88,68	kJ/mol	5,26E+00	adm.	1,770E+05	8,868E+07	5,26E+00
CO	8,23E-05	1/Mpa	-70,65	kJ/mol	3,33E-01	1/Mpa	8,230E-11	-7,065E+07	3,33E-07
H2	6,12E-09	1/Mpa	-82,90	kJ/mol	1,04E-04	1/Mpa	6,120E-15	-8,290E+07	1,04E-10
CH4	6,65E-04	1/Mpa	-38,28	kJ/mol	5,99E-02	1/Mpa	6,650E-10	-3,828E+07	5,99E-08
H2O	1,77E+05	adm.	88,68	kJ/mol	5,26E+00	adm.	1,770E+05	8,868E+07	5,26E+00
CO	8,23E-05	1/Mpa	-70,65	kJ/mol	3,33E-01	1/Mpa	8,230E-11	-7,065E+07	3,33E-07
H2	6,12E-09	1/Mpa	-82,90	kJ/mol	1,04E-04	1/Mpa	6,120E-15	-8,290E+07	1,04E-10
CH4	6,65E-04	1/Mpa	-38,28	kJ/mol	5,99E-02	1/Mpa	6,650E-10	-3,828E+07	5,99E-08
H2O	1,77E+05	adm.	88,68	kJ/mol	5,26E+00	adm.	1,770E+05	8,868E+07	5,26E+00
CO	8,23E-04	1/Mpa	-70,65	kJ/mol	3,33E+00	1/Mpa	8,230E-10	-7,065E+07	3,33E-06
H2	6,12E-08	1/Mpa	-82,90	kJ/mol	1,04E-03	1/Mpa	6,120E-14	-8,290E+07	1,04E-09
CH4	6,65E-03	1/Mpa	-38,28	kJ/mol	5,99E-01	1/Mpa	6,650E-09	-3,828E+07	5,99E-07
H2O	1,77E+05	adm.	88,68	kJ/mol	5,26E+00	adm.	1,770E+05	8,868E+07	5,26E+00
NOTA									
(1) Cinética de adsorção para Xiu et al.: $K_j = A(K_j) \exp(-H_j/R*(1/T - 1/T_{ref}))$, CO, H2: Tref = 648K, CH4, H2O: Tref = 823K									
CO	4,091E+01	1/bar	-70650	J/mol	3,34E-01	1/bar	4,038E-04	-7,065E+07	3,30E-06
H2	2,960E-02	1/bar	-82900	J/mol	1,05E-04	1/bar	2,921E-07	-8,290E+07	1,04E-09
CH4	1,791E-01	1/bar	-38280	J/mol	6,00E-02	1/bar	1,768E-06	-3,828E+07	5,92E-07
H2O	4,152E-01	adm.	88680	J/mol	5,24E+00	adm.	4,152E-01	8,868E+07	5,24E+00
CO	8,230E-05	1/bar	-70,65	kJ/mol	3,33E-01	1/bar	8,122E-10	-7,065E+07	3,28E-06
H2	6,120E-09	1/bar	-82,90	kJ/mol	1,04E-04	1/bar	6,040E-14	-8,290E+07	1,03E-09
CH4	6,640E-04	1/bar	-38,28	kJ/mol	5,98E-02	1/bar	6,553E-09	-3,828E+07	5,90E-07
H2O	1,770E+05	adm.	88,68	kJ/mol	5,26E+00	adm.	1,770E+05	8,868E+07	5,26E+00
CO	8,230E-04	1/Mpa	-70,65	kJ/mol	3,33E+00	1/Mpa	8,230E-10	-7,065E+07	3,33E-06
H2	6,120E-08	1/Mpa	-82,90	kJ/mol	1,04E-03	1/Mpa	6,120E-14	-8,290E+07	1,04E-09
CH4	6,650E-03	1/Mpa	-38,28	kJ/mol	5,99E-01	1/Mpa	6,650E-09	-3,828E+07	5,99E-07
H2O	1,770E+05	adm.	88,68	kJ/mol	5,26E+00	adm.	1,770E+05	8,868E+07	5,26E+00
CO	8,230E-05	1/bar	-70650	kJ/kmol	3,328E-01	1/bar	8,122E-10	-7,065E+07	3,28E-06
H2	6,120E-09	1/bar	-82900	kJ/kmol	1,045E-04	1/bar	6,040E-14	-8,290E+07	1,03E-09
CH4	6,650E-04	1/bar	-38280	kJ/kmol	5,985E-02	1/bar	6,563E-09	-3,828E+07	5,91E-07
H2O	1,770E+05	adm.	88680	kJ/kmol	5,257E+00	adm.	1,770E+05	8,868E+07	5,26E+00
CO	8,110E-05	1/bar	-36650	J/mol	6,03E-03	1/bar	8,004E-10	-3,665E+07	5,95E-08
H2	7,050E-09	1/bar	-70230	J/mol	2,71E-05	1/bar	6,958E-14	-7,023E+07	2,68E-10
CH4	1,995E-03	1/bar	-82550	J/mol	3,27E+01	1/bar	1,969E-08	-8,255E+07	3,23E-04
H2O	1,680E+04	adm.	85770	J/mol	7,02E-01	adm.	1,680E+04	8,577E+07	7,02E-01